

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopia



TESIS DOCTORAL

**Un nuevo pseudopotencial con efectos relativistas :
generación y aplicación en cálculos atómicos y moleculares**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Luis Fernández Pacios

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Estructura Atómico-Molecular y
Espectroscopía

TP
1988
052



x-53-046982-3

**UN NUEVO PSEUDOPOTENCIAL CON EFECTOS
RELATIVISTAS. GENERACION Y APLICACION
EN CALCULOS ATOMICOS Y
MOLECULARES**

Luis Fernández-Piados
Madrid, 1988

BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. N.º 53/88

© Luis Fernández Pacios

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 - 28015 Madrid
Madrid, 1988
Ricoh 3700
Depósito Legal: M-3781-1988**

LUIS FERNANDEZ FACIOS

UN NUEVO PSEUDOPOTENCIAL CON EFECTOS
RELATIVISTAS. GENERACION Y APLICACION
EN CALCULOS ATOMICOS Y MOLECULARES.

Director: Manuel Fernández Núñez
Profesor Titular del Departamento
de Estructura Atómico-Molecular
y Espectroscopía.
Universidad Complutense de Madrid.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía

Año 1986

Una parte de este trabajo ha sido realizada en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Universidad Complutense de Madrid. Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al doctor D.Manuel Fernández NÚÑEZ, por su dirección y constante apoyo. Agradezco, igualmente, las facilidades dadas por el profesor D.Jesús Morcillo Rubio para que esta tesis pudiera ser llevada a cabo.

Otra parte del estudio presentado ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad Clarkson en Potsdam, New York, U.S.A.. Agradezco de una forma especial al profesor Phillip A. Christiansen la hospitalidad y ayuda, tanto en el aspecto científico como humano, prestada durante mi permanencia en su laboratorio.

Gracias, igualmente, a mis compañeros Gabriel Alvarez, Vicente Botella, Pedro Gómez y Luis Sesé por su afecto y valiosas discusiones durante el tiempo en que he tenido el placer de trabajar junto a ellos, y, particularmente, a Francisco Sueiro por la ayuda prestada en la ingrata tarea de poner a punto programas.

Finalmente, pero no en último término, mi reconocimiento especial a Blanca, mi esposa, que ha soportado pacientemente muchos sacrificios durante estos años. Sin su continua comprensión y aliento, no hubiera sido posible llevar a cabo el trabajo.

Mi gratitud al Comité Conjunto Hispano Norteamericano para Asuntos Educativos y Culturales, por la concesión de la beca que hizo posible mi estancia en Estados Unidos.

INTRODUCCION

El origen de este trabajo se encuentra en la necesidad de disponer de métodos de cálculo teórico de propiedades moleculares, que permitan tratar sistemas en los que existan átomos con gran número de electrones. Para tales aplicaciones, es necesario simplificar, hasta donde sea posible, los métodos ab initio tradicionales. Estas necesidades, bien conocidas por cualquier químico cuántico, han sido puestas claramente de manifiesto en nuestro Departamento, cuando se han intentado calcular espectros de vibración por métodos convencionales, como los representados por los programas de la serie GAUSSIAN, o cuando se han planteado trabajos de colaboración con laboratorios de Química Orgánica y de Química Inorgánica.

Durante cierto tiempo se ha intentado resolver esta clase de problemas mediante el empleo de métodos semiempíricos, como los incluidos en el paquete GEDMO, o diversos tipos de PCILD. Sin embargo, se ha llegado a la conclusión de que, si bien pueden ser útiles frente a ciertos aspectos concretos, tales procedimientos plantean problemas de muy difícil solución.

Por encontrarse relacionados con el trabajo que se presenta, conviene resaltar dos serios inconvenientes de los modelos semiempíricos:

a) La dificultad de incluir en ellos el tratamiento de átomos pesados, debido, fundamentalmente, a las complicaciones asociadas con las bases necesarias, y a la introducción de efectos relativistas.

b) La práctica imposibilidad de dotar a las bases de la suficiente flexibilidad para ser adaptables a una amplia gama de situaciones.

Los problemas citados, junto a los derivados de la propia esencia de los métodos semiempíricos -falta del adecuado status teórico-, empujaron a nuestro laboratorio a abordar una nueva línea de investigación de tipo metodológico, cuyos primeros resultados constituyen la presente Memoria.

Existe una tercera vía entre los esquemas ab initio y los semiempíricos: la teoría de pseudopotenciales. Aunque implícitamente basada en aproximaciones de formulación anterior, esta metodología se ha desarrollado principalmente en los últimos diez años. En el trabajo que se presenta, se han revisado críticamente los modelos de potenciales efectivos derivados de esa teoría y se ha desarrollado un nuevo esquema que incluye los principales efectos relativistas.

El potencial efectivo construido se ha aplicado en átomos y moléculas, a nivel Hartree-Fock y mediante el procedimiento molecular GVB-PP, comprobando que la nueva formulación posee importantes ventajas sobre las tradicionales.

En el desarrollo del nuevo modelo de potenciales efectivos, debe señalarse la inestimable ayuda que se ha recibido del profesor Phillip A. Christiansen y del Departamento de Química de Clarkson University, sin la cual hubiera sido considerablemente más difícil llevar a cabo este trabajo.

La Memoria se ha estructurado en cinco capítulos. En el primero, se revisan los fundamentos y evolución de la teoría de pseudopotenciales. El capítulo segundo está dedicado al

análisis detallado de la separación core/valencia, en un contexto complementario del anterior. En el tercer capítulo se presenta el formalismo relativista necesario en posteriores discusiones, así como un estudio de la influencia de los efectos relativistas en átomos y moléculas. El capítulo cuarto está íntegramente dedicado al formalismo y proceso de generación del modelo, junto con un primer conjunto de aplicaciones atómicas. En el último capítulo se realiza el estudio del potencial efectivo en un contexto molecular; se incluye un análisis del método GVB-PP, alternativo al procedimiento Hartree-Fock.

Para concluir, queremos justificar aquí el uso intensivo que se hace a lo largo de la Memoria, del término inglés "core". Una traducción castellana apropiada que transmitiera la misma información que el vocablo inglés, hubiera necesitado bien una frase -opción incómoda-, o bien una palabra que probablemente hubiera sugerido implicaciones diferentes ("núcleo", "corazón", ...). Así, en lo concerniente a este término, se ha preferido sacrificar la integridad del castellano, en aras de una mejor comprensión de significados.

I N D I C E

CAPITULO 1. TEORIA DEL PSEUDOPOTENCIAL.

1.1	Potenciales modelo	1
1.2	Concepto de pseudopotencial	7
1.3	El potencial de Phillips-Kleinman generalizado ..	13
1.4	Pseudopotenciales ab initio	18
1.5	La transformación del pseudoorbital	28
1.6	El pseudoorbital de Christiansen	33
1.7	Representación l -dependiente del pseudopotencial	37
1.8	Generalización a sistemas de valencia polielectrónicos	43
1.9	Transferibilidad y uso del pseudopotencial	44
	Referencias	50

CAPITULO 2. LA SEPARACION CORE/VALENCIA.

2.1	Introducción	54
2.2	Energías de core	55
2.3	Distribuciones radiales de core y de valencia ..	60
2.4	Radios de core y pseudopotenciales	65
2.5	Regiones de core en moléculas	70
2.6	Correlación core/valencia. Polarización de core	75
2.7	Potenciales de polarización	81
	Referencias	86

CAPITULO 3. EFECTOS RELATIVISTAS EN ATOMOS Y MOLECULAS.

3.1	Tratamiento relativista del átomo	89
3.2	Método D.H.F.	108
3.3	Acoplamiento spin-órbita	115
3.4	Efectos relativistas en átomos	124
3.5	Efectos relativistas en moléculas	137
3.6	Efectos relativistas y separación core/valencia	141
	Referencias	145

CAPITULO 4. EL POTENCIAL EFECTIVO RELATIVISTA.

4.1	Formalismo	149
4.2	El potencial efectivo relativista l -dependiente	157
4.3	El potencial l, j -dependiente. Interacción spin-órbita	161
4.4	Generación del potencial efectivo	164

- VIII -

4.4.1	Introducción	164
4.4.2	Cálculos atómicos relativistas DHF	167
4.4.3	Transformación pseudoorbital. Obtención del potencial efectivo numérico	173
4.4.4	Representación analítica del potencial ...	188
4.4.5	Construcción de conjuntos de base de valencia	200
4.5	Potenciales efectivos en cálculos atómicos	206
4.5.1	Energías orbitales	206
4.5.2	Energías de interacción spin-órbita	216
4.5.3	Energías de excitación en metales de la primera serie de transición	219
	Referencias	224

CAPITULO 5. EL POTENCIAL EFECTIVO EN CALCULOS MOLECULARES.

5.1	Introducción	227
5.2	Energía molecular	229
5.3	Aproximación de carga puntual en la interacción intercores	237
5.4	Energías moleculares GVB	245
5.5	Aplicaciones	256
5.5.1	Bloque de programas utilizados	256
5.5.2	Resultados	264
	Referencias	285

RESUMEN Y CONCLUSIONES	287
------------------------------	-----

CAPITULO 1

TEORIA DEL

PSEUDOPOTENCIAL

1.1 POTENCIALES MODELO.

Los primeros intentos para simplificar el tratamiento de sistemas polieletrónicos en Mecánica Cuántica se remontan, prácticamente, a los inicios de la aplicación de esta teoría en Química. La división de los electrones de un sistema atómico o molecular en grupos distintos que permitan su estudio separado, reduciendo así el problema original al tratamiento explícito de un único subconjunto electrónico, se encuentra ya apuntada a principios de los años 30 y, así, nace la separación core/valencia. El sistema polieletrónico se divide en un subsistema de electrones externos o "de valencia", responsables de los fenómenos químicos y un subsistema de electrones internos o "de core", inertes durante la mayoría de las transformaciones químicas y cuya acción sobre los electrones de valencia se describe mediante algún tipo de operador apropiado. De esta forma, el tratamiento teórico se centra en los electrones de valencia reduciendo considerablemente la complejidad del problema original.

Los modelos de cálculo más sencillos se limitan a eliminar los estados de core; al no incluir más restricciones, ello implicaría que las soluciones de energías más bajas del hamiltoniano de valencia intentarían reproducir los estados inferiores del core: este problema se conoce como "colapso variacional". En casos favorables, no obstante, podría evitarse esa complicación mediante una parametrización ad hoc del modelo. La incorporación de parámetros ajustables a datos

conocidos, teórica o experimentalmente, en el hamiltoniano de valencia o en los correspondientes elementos de matriz, dio lugar al amplio grupo de procedimientos quimicocuánticos de cálculo empíricos o semiempíricos, de los que los ampliamente extendidos Hückel, CNDO, MINDO, etc., (1-3) son ejemplos de uso frecuente en tratamientos moleculares aproximados.

Con anterioridad al concepto de pseudopotencial y la teoría subsiguiente, se habían propuesto esquemas aproximados para tratar solamente los electrones externos en el campo creado por el núcleo más los electrones internos (core). Tales esquemas sustituyen el hamiltoniano polieletrónico inicial \hat{H} por un hamiltoniano efectivo $\hat{H}_\text{ef} = \hat{T} + \hat{V}_\text{M}$ donde \hat{V}_M representa el potencial eficaz que actúa sobre los electrones de valencia. Ese operador se conoce como "potencial modelo" dado que usualmente es representado por una función cuya forma matemática se elige a priori y que condiciona la formulación completa del consiguiente procedimiento de cálculo. Estos potenciales modelo incorporan parámetros ajustables que permiten reproducir algún dato experimental seleccionado (energías de términos atómicos, potenciales de ionización, etc.) o los valores propios Hartree-Fock calculados rigurosamente con antelación. Análogamente, pueden determinarse tales parámetros siguiendo algún conjunto de aproximaciones teóricas. Según el caso, se denominan potenciales modelo empíricos o no empíricos.

Uno de los primeros potenciales modelo, propuesto en 1975, es (4,5):

- 3 -

$$\hat{V}_M = - \frac{Z - N^c}{r} + A \frac{e^{-2\alpha r}}{r} \quad [1.1]$$

donde Z es la carga atómica, N^c el número de electrones de core y los parámetros A y α se determinan mediante consideraciones extraídas del modelo atómico estadístico de Thomas-Fermi (6). Este potencial fue desarrollado por H. Hellmann, quien abordó por vez primera la reducción del problema atómico polieletrónico al tratamiento único de los estados de valencia.

El potencial de Hellmann ha sido usado frecuentemente, tanto en su forma original [1.1] (7-9), como en su versión ampliada para incluir dos términos exponenciales (10):

$$\hat{V}_M = - \frac{Z - N^c}{r} + \frac{A e^{-2\alpha r}}{r} + \frac{B e^{-2\beta r}}{r} \quad [1.2]$$

o modificado en la forma (11):

$$\hat{V}_M = - \frac{Z - N^c}{r} \left[1 + e^{-\alpha r} \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) \right] \quad [1.3]$$

Potenciales modelo más complejos que incluyen efectos de polarización de core (lo que sensu stricto los sitúa fuera de la separación core/valencia) tienen una forma funcional (12):

$$\hat{V}_M = - \frac{Z}{r} + 2 \sum_{\text{core}} \int \frac{|\psi_i(r')|^2}{|r - r'|} d\tau' - \frac{\alpha}{2r^4} W_6(\beta r) - \frac{\gamma}{2r^6} W_8(\beta r) + (A + B r) e^{-\delta r} \quad [1.4]$$

con $W_n(x) = 1 - \exp(-x^n)$ y $\alpha, \beta, \gamma, \delta, A, B$, parámetros del modelo.

Dentro de este tipo de esquemas, aunque generalizado a

cualquier número de electrones, puede mencionarse el potencial local autoconsistente de C. Sánchez del Río (13). Aproximaciones más simples de potenciales modelo incluyen tratamientos del tipo "gas de electrones libres" de Thomas-Fermi (14), potenciales específicos para reproducir ciertos espectros atómicos o cualquier dato experimental, modelos para átomos con un sólo electrón de valencia (15), etc.. La sola mención de los potenciales modelo empíricos ocuparía un espacio considerable.

Potenciales modelo más elaborados que incluyen una dependencia angular, normalmente mediante el uso de operadores de proyección, son los precursores de los pseudopotenciales. Estos tratamientos, basados en los formalismos de Szasz-McGinn (8,16) y de Abarenkov-Heine (17), permiten un rango muy amplio de aplicaciones (18-20). Los hamiltonianos efectivos \hat{H}_{ef} tienen ahora sus valores propios inferiores iguales a las energías de valencia a considerar y, así, por construcción, el colapso variacional queda evitado. El potencial modelo \hat{V}_m debe presentar el comportamiento asintótico correcto $-(Z-N^c)/r$ cuando $r \rightarrow \infty$ y debe reproducir los efectos de penetración o exclusión de los electrones de valencia en el core. Puesto que no es necesario en el modelo una descripción detallada de la forma del potencial dentro del core, una aproximación obvia es suponerlo constante dentro del core (17). Así, el operador:

$$\hat{V}_m = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \begin{array}{ll} -A_l & r \leq R_c \\ Z-N^c/r & r > R_c \end{array} \right\} |l\rangle\langle l| \quad [1.5]$$

donde R_c representa el radio de core (aun sin definir) y

el proyector selecciona la simetría angular apropiada, es el modelo más simple posible.

Algo más elaborados, los potenciales de Schwartz-Switalski (21) y de Huzinaga et al. (22), son todavía ampliamente citados en la literatura y tienen la forma general

$$\hat{V}_m = - \frac{Z-N^c}{r} + \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\frac{A_{\ell}}{r} e^{-\alpha r^m} + \frac{B_{\ell}}{r} e^{-\beta r^m} \right] |X|_{\ell} \quad [1.6]$$

En todos los casos, los parámetros A_{ℓ} , B_{ℓ} , dependen del número cuántico ℓ y el exponente m será igual a 1 ó 2 según que la base empleada en el cálculo sea de orbitales de Slater o gaussianos.

La principal deficiencia de los potenciales modelo reside en la existencia de tantos parámetros ajustables. Puede afirmarse, en general, que cualquier procedimiento con ajustes paramétricos sirve para compensar omisiones o inconsistencias del modelo usado, pero casi nunca se logra una comprensión de los procesos físicos tratados. En el caso particular de los potenciales modelo, al utilizar datos experimentales se está introduciendo implícitamente mucha más información de la que el contenido físico subyacente a las aproximaciones del esquema puede considerar. Por otro lado, al ajustar los valores propios del hamiltoniano efectivo se introduce una dependencia implícita del tipo de base utilizado, lo que, naturalmente, supone una falta de control del modelo en sí. Además, el ajuste puede admitir varias soluciones paramétricas o los datos a reproducir pueden ser sensibles al comportamiento del potencial en ciertas regiones, lo que se traducirá en ambigüedades del

modelo.

Por supuesto, esos argumentos quedarán a un lado frente a la utilidad del potencial propuesto, pero se va a demostrar en esta memoria que es posible introducir un esquema de cálculo coherente, con control total de las aproximaciones propuestas y sin dependencia de variables ajenas al propio modelo. Ello supone la formulación de un procedimiento de cálculo desde el principio aunque, naturalmente, basado en el método Hartree-Fock al que se pretende sustituir: se hablará, así, de "potenciales efectivos ab initio", cuyo estudio se expondrá a lo largo de este trabajo.

Los potenciales totalmente ab initio están basados en los primeros pseudopotenciales propuestos. La existencia en la actualidad de diversos esquemas dentro de la aproximación core/valencia, con un uso común de los términos "pseudopotencial" y "potencial efectivo de core", supone una cierta confusión de denominaciones que no se daba cuando la teoría del pseudopotencial fue elaborada, a principios de los años 60. Ambos términos quedarán suficientemente aclarados en el contexto siguiente. Se introduce en el próximo apartado el concepto de pseudopotencial y se establece el punto de partida para el procedimiento de potenciales efectivos ab initio.

1.2 CONCEPTO DE PSEUDOPOTENCIAL.

La idea de pseudopotencial, aunque no formulada como tal, es también antigua. En algunos trabajos pioneros en Física del estado sólido se habían barajado diversas hipótesis sobre la "libertad" de los electrones en un cristal y de qué forma "sentían" los efectos de los cores atómicos. Modelos que suponían a los electrones casi libres (gas de Fermi) pero sometidos a un potencial débil, fueron utilizados por F. Bloch y A. Sommerfeld a finales de los años 20 y consiguieron interpretar gran número de propiedades de metales y sólidos. Por supuesto, el modelo necesitaba refinamientos, especialmente en la interpretación de ese "potencial débil" y ello tenía que venir a través de un estudio detallado del movimiento de los electrones en las distintas regiones atómicas.

La energía potencial de un electrón de valencia debe incluir las interacciones con los electrones internos, fuertemente enlazados. Pero estas interacciones, a su vez, dependen de la energía potencial de cada electrón del core. Si se pretende centrar el análisis en las configuraciones externas de valencia, no hay razón para considerar individualmente a los electrones de core sino que es posible suponer que éstos, junto con el núcleo, constituyen una sola partícula sin estructura interna. De esta forma, el conjunto total atómico es una nueva entidad a la que se puede denominar pseudoátomo y esa hipótesis de trabajo es lo que se conoce como método del pseudopotencial.

Dentro de la idea general de la separación core/valencia, W.C.Herring analizó en 1939 el problema concreto de la minimización de los efectos de las capas atómicas internas sobre los electrones de valencia. Herring hizo notar que la función de onda de un electrón de valencia presenta en la región interna del átomo un nodo más que la función del electrón más externo del core y que ese nodo adicional se sitúa, precisamente, en la zona donde esa función de onda de core tiene un máximo. Esto quiere decir que el cuadrado de la función de onda del electrón de valencia, es decir, la probabilidad de encontrarlo, será precisamente cero en la zona más densa del core.

Los posteriores cálculos numéricos de Herring (23) mostraron que la energía cinética asociada con el nodo adicional de la función de onda del electrón de valencia se cancela casi exactamente con la mayor energía potencial (negativa) del electrón debida a la proximidad al núcleo cuando penetra en la región atómica interna. Herring concluía que, puesto que la energía de un electrón de valencia en el interior del core es prácticamente nula, el tamaño del core no influirá de forma significativa en la energía que ese electrón tenga fuera de dicha región.

En la década 1957-1966, un grupo de teóricos del estado sólido (24) desarrollaron métodos de cálculo que incorporaban las ideas de Herring sobre la cancelación de energías y evitaban, además, muchas de las complicaciones iniciales. En estos métodos se considera que los electrones de valencia se mueven bajo la influencia de una pseudopartícula con carga

positiva menor que la nuclear, modificando, además, la función de onda de los electrones de valencia y descartando las capas internas del átomo.

El primero de los modelos que incorpora los estudios de Herring en un formalismo teórico consistente, se debe a J.C. Phillips y L. Kleinman (25). En este esquema, el propósito es sustituir el problema general

$$\hat{h}\Psi_j = (\hat{T} + \hat{V})_{cv}\Psi_j = \epsilon_j\Psi_j \quad [1.7]$$

en el que el operador monoeléctrico \hat{h} depende implícitamente de todos los electrones y $\{\Psi_j\}$ es un conjunto completo, por uno equivalente:

$$\hat{h}_{ps}\chi_v = (\hat{h} + \hat{V}_R^{PK})\chi_v = \epsilon_v\chi_v \quad [1.8]$$

cuyas funciones propias χ_v se limitan al espacio de valencia. Mientras que en [1.7] el operador \hat{V} engloba a los términos debidos a todos los electrones junto con la atracción nuclear, en [1.8] \hat{V}_R^{PK} da cuenta del efecto que las capas internas producen sobre la región de valencia. Este operador se denomina "potencial de Phillips-Kleinman" o, concisamente, "potencial PK". Dichos autores muestran que el pseudohamiltoniano \hat{h}_{ps} es una adecuada representación de la cancelación de energías de Herring, pues \hat{V}_R^{PK} es un término repulsivo que cancela la mayor parte de \hat{V} , quedando así un potencial débil $(\hat{V} + \hat{V}_R^{PK})$ al que se denomina pseudopotencial.

En esta nueva formulación, la verdadera función de onda de

valencia, Ψ , comprende una parte suave χ_v a la que se identifica como pseudoorbital y una contribución debida a las funciones de core ψ_c del conjunto inicial $\{\psi_c\}$. Así, se puede escribir la pseudofunción χ_v como:

$$\chi_v = \Psi - \sum_c b_c \psi_c \quad [1.9]$$

Si las ψ_c están normalizadas, los coeficientes b_c del desarrollo pueden determinarse mediante la condición de ortogonalidad entre las funciones de valencia y de core:

$$\langle \psi_c | \Psi \rangle = 0 = \langle \psi_c | \chi_v \rangle + \sum_c b_c \langle \psi_c | \psi_c \rangle \rightarrow b_c = -\langle \psi_c | \chi_v \rangle \quad [1.10]$$

con lo que la relación entre las dos funciones de onda de valencia puede escribirse como:

$$\Psi = (1 - \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c|) \chi_v = (1 - \hat{P}_c) \chi_v \quad [1.11]$$

donde se ha definido un proyector de core $\hat{P}_c = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c|$. El pseudoorbital χ_v representa la parte suave -sin nodos fuera del core- de la verdadera función de onda de valencia Ψ , como muestra el efecto del proyector en [1.11].

Con el fin de determinar el potencial \hat{V}_R^{PK} , Phillips y Kleinman suponen que se cumple

$$\hat{H} \psi_c = \epsilon_c \psi_c \quad [1.12]$$

lo que solamente es cierto en la medida en que las ψ_c sean un

subconjunto del conjunto completo $\{\psi_i\}$: posteriormente se discutirá esta suposición que en la práctica no puede cumplirse por la incompletitud de las bases. Ello obligará a realizar una reformulación del modelo que se presentará en el siguiente apartado.

Sustituyendo la definición [1.9] en [1.7] y teniendo en cuenta [1.12]:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_v &= \hat{H}\chi_v + \hat{H}\sum_c b_c \psi_c = \hat{H}\chi_v + \sum_c b_c \epsilon_c \psi_c \\ \epsilon_v \psi_v &= \epsilon_v \chi_v + \epsilon_v \sum_c b_c \psi_c = \epsilon_v \chi_v + \sum_c b_c \epsilon_v \psi_c\end{aligned}\quad [1.13]$$

Como $\hat{H}\psi_v = \epsilon_v \psi_v$, se puede introducir el valor de los coeficientes b_c para obtener:

$$\hat{H}\chi_v + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \chi_v = \epsilon_v \chi_v \quad [1.14]$$

que, identificando con la ecuación del pseudohamiltoniano [1.8], da lugar al potencial repulsivo PK:

$$\hat{V}_R^{PK} = \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad [1.15]$$

La interpretación física de este operador como potencial que cancela la mayor parte del efecto del core, dejando un potencial efectivo débil, se debe a M.Cohen y V.Heine (26) quienes, además, mostraron que esa conclusión es bastante general con independencia de la forma explícita de \hat{V}_R^{PK} . Posteriormente, B.J.Austin, V.Heine y L.J.Sham (27) escribían una forma genérica para el potencial repulsivo general

como:

$$\hat{V}_R = \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad [1.16]$$

siendo ψ_c una función arbitraria, y enunciaban el "teorema del pseudopotencial": "el pseudohamiltoniano $\hat{h}_{ps} = \hat{h} + \hat{V}_R$, con el operador \hat{V}_R dado por [1.16], tiene los mismos autovalores de valencia ϵ_c que \hat{h} , con autofunciones dadas por [1.9]".

Las funciones propias de core de \hat{h}_{ps} son combinación lineal de las verdaderas funciones propias de core de \hat{h} . La propiedad esencial de \hat{V}_R es que ha de proyectar fuera del espacio generado por las ψ_c cualquier función χ_v sobre la que actúe.

Nótese que hasta aquí el problema original realmente no se ha simplificado. Únicamente se ha logrado escribir un pseudohamiltoniano con los mismos valores propios de valencia, pero que todavía actúa sobre todos los electrones del sistema. La verdadera simplificación aparecerá al aplicar \hat{h}_{ps} solamente a los electrones de valencia.

En 1970 el modelo de pseudopotenciales tenía aceptación casi universal y en la actualidad es la principal teoría existente para el estudio cuántico de estructuras en ciertos sólidos (28). Aunque así formulada, la teoría cosechó importantes éxitos, quedaban inconsistencias formales y aparecían algunos errores sistemáticos en los resultados obtenidos, cuyo origen fue desvelado en 1979 por P.A.Christiansen et al. (29).

En particular, la exigencia de ausencia de nodos (suavidad) en el comportamiento de χ_v , cuya explicación se dará más adelante, conducía a que el conjunto de pseudofunciones $\{\chi_i\}$ no tenía por qué ser ortogonal a las funciones de core, fallando así una de las premisas exigibles. Si se mantiene la condición de normalización, la verdadera función de onda y la pseudofunción diferirían en un cierto factor fuera del core, contradiciendo así la igualdad de ambas en la región atómica externa. Además la suposición [1.12] no se cumple exactamente, sino que la limitación de las bases hace que esa igualdad sea una aproximación.

Con el fin de paliar esas deficiencias, en 1969 se llevó a cabo una reformulación del formalismo, obteniéndose el tratamiento que se conoce como "pseudopotencial de Phillips-Kleinman generalizado" o, abreviadamente, "pseudopotencial PKG", cuyas características esenciales se exponen a continuación.

1.3 EL POTENCIAL DE PHILLIPS-KLEINMAN GENERALIZADO.

J.D.Weeks y colaboradores (31), tras analizar el formalismo de Phillips-Kleinman y resaltar los puntos débiles comentados en el anterior apartado, propusieron una generalización del pseudopotencial siguiendo un nuevo esquema. En síntesis, el pseudopotencial PKG se construye de la siguiente manera.

Partamos de un hamiltoniano monoeléctrico cualquiera \hat{h} y de un conjunto de funciones ortonormales $\{\psi_c\}$ que generan un subespacio (que, para nuestro propósito, podemos denominar "de core") dentro del espacio funcional total $\{\Phi^0\}$. El problema es determinar el mínimo de la funcional

$$F = \langle \Phi^0 | \hat{h} | \Phi^0 \rangle \quad [1.17-a]$$

para una función Φ^0 sujeta a las condiciones de normalización y ortogonalidad a los estados de core:

$$\langle \Phi^0 | \Phi^0 \rangle = 1 \quad ; \quad \langle \Phi^0 | \psi_c \rangle = 0 \quad [1.17-b]$$

Definamos un operador de proyección, \hat{P} , que proyecte la "parte de core" de cualquier función a la que se aplique:

$$\hat{P} = \sum_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad [1.18]$$

con las propiedades usuales:

$$\hat{P}^2 = \hat{P} \quad , \quad \hat{P} \psi_c = \psi_c \quad , \quad (1 - \hat{P}) \psi_c = 0 \quad [1.19]$$

y consideremos la función

$$\Phi^0 = (1 - \hat{P}) \Phi \quad [1.20]$$

en cuyos términos, el problema original [1.17-a] con las condiciones [1.17-b], puede escribirse como la minimización

de:

$$\mathcal{F} = \langle (1-\hat{P})\Phi | \hat{h} | (1-\hat{P})\Phi \rangle \quad [1.21-a]$$

con la condición:

$$\langle (1-\hat{P})\Phi | (1-\hat{P})\Phi \rangle = 1 \quad [1.21-b]$$

Una variación arbitraria de Φ^* , es decir, $\langle \delta\Phi |$, conduce, tras resolver el problema de mínimos condicionados, a la ecuación:

$$[(1-\hat{P})\hat{h}(1-\hat{P}) - E(1-\hat{P})]\Phi = 0 \quad [1.22]$$

donde se han incluido las propiedades de idempotencia de \hat{P} , y E representa a los multiplicadores de Lagrange del problema. Desarrollando la expresión [1.22] se obtiene:

$$(\hat{h} - \hat{h}\hat{P} - \hat{P}\hat{h} + \hat{P}\hat{h}\hat{P} + E\hat{P})\Phi = E\Phi \quad [1.23]$$

que puede escribirse abreviadamente:

$$(\hat{h} + \hat{V}_R^{PKG})\Phi = E\Phi \quad [1.24]$$

si se identifica

$$\hat{V}_R^{PKG} = -\hat{h}\hat{P} - \hat{P}\hat{h} + \hat{P}\hat{h}\hat{P} + E\hat{P} \quad [1.25]$$

expresión del potencial PKG. Para un valor arbitrario inicial E en [1.25], se obtendrá un cierto valor propio $E^{(1)}$ en [1.24] que, por construcción, será un mínimo de la funcional \mathcal{F} con las condiciones de ortonormalidad. Por consiguiente, siempre será posible usar una función arbitraria de prueba en la ecuación de valores propios [1.24] sin peligro de colapso variacional gracias a la acción del proyector incluido en el potencial \hat{V}_R^{PKG} , es decir, sin riesgo de que el mínimo obtenido sea inferior a $E^{(1)}$.

El mínimo de la funcional $\langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle$ debe ser superior al del problema más general $\langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle$ pues, como ha demostrado P.O.Löwdin (22), una función de prueba de mayor generalidad se traduce en un descenso mayor en la energía obtenida variacionalmente. Puesto que la funcional $\langle \Phi | \hat{h} | \Phi \rangle$ representa el caso polielectrónico general, será preciso añadir un término positivo (potencial repulsivo) si se pretende que tenga el mismo mínimo que $\langle \hat{\Phi}^0 | \hat{h} | \hat{\Phi}^0 \rangle$, donde $\hat{\Phi}^0$ representa el verdadero orbital de valencia (compárese [1.20] con [1.11]), y ese término es, precisamente, el potencial PKG. El colapso variacional queda evitado por medio del operador de proyección \hat{P} . Si se identifica \hat{h} con el operador de Hartree-Fock y se representa por $\{\psi_i\}$ el conjunto de las m funciones propias inferiores de \hat{h} , la solución más baja de valencia con valor propio $E = E_v$ será $\psi_v = \psi_{m+1}$.

Bajo la suposición de Phillips-Kleinman, [1-12], es fácil comprobar que \hat{V}_R^{PKG} se reduce a \hat{V}_R^{PK} , expresión [1.15]. En efecto, si escribimos:

$$\hat{P}_c = |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad [1.26]$$

el proyector \hat{P} valdrá $\sum_c \hat{P}_c$. Ahora \hat{h} y \hat{P} conmutan con lo que:

$$\hat{P}\hat{h}\hat{P} = \hat{P}\hat{P}\hat{h} = \hat{P}\hat{h} \quad [1.27]$$

y

$$\hat{V}_c^{PKG} = -\hat{h}\hat{P} + E\hat{P} = (E-\hat{h})\hat{P} = \sum_c (E-\hat{h})\hat{P}_c \quad [1.28]$$

Puesto que E se refiere al espacio de valencia y en el esquema PK las ψ_c son funciones propias del mismo hamiltoniano, con valores propios E_c , el potencial [1.28] puede escribirse en la conocida forma [1.14]:

$$\hat{V}_c^{PK} = \sum_c (E_v - E_c) \hat{P}_c = \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad [1.29]$$

Desgraciadamente, el empleo de la generalización del potencial PK desarrollada por Weeks conduce a expresiones demasiado complicadas, donde es preciso trabajar con funciones de valencia, proyectadas, de core y pseudofunciones. Los elementos de matriz son muy laboriosos de calcular y por ello la búsqueda simplicidad se desvanece por completo.

Aunque el empleo de pseudopotenciales tipo PK sin modificar ha seguido vigente en aplicaciones de estado sólido (33), su uso en cálculos de estructura atómica y molecular se ha visto limitado por la falta de precisión de los resultados obtenidos. En concreto, adolecen de errores sistemáticos en las longitudes

de enlace calculadas y en la curvas de potencial, demasiado profundas respecto a las obtenidas en cálculos con todos los electrones. Por supuesto, sería posible corregir esas deficiencias sin más que aumentar el potencial con algún término paramétrico ajustable, pero ello no mejoraría en absoluto la validez del modelo.

Dado el amplísimo rango de aplicaciones en Química Cuántica susceptibles de ser tratadas con un procedimiento de cálculo como el de pseudopotenciales, se desarrolló pronto un esquema teórico coherente para la construcción de potenciales efectivos sin parámetros ajustables, a partir de las ecuaciones Hartree-Fock y dentro de aproximaciones más rigurosas y con sentido físico asociado. De esta forma, se llegó a los denominados pseudopotenciales *ab initio*, que constituyen el objetivo central de lo que sigue en esta memoria.

1.4 PSEUDOPOTENCIALES AB INITIO.

Diversas investigaciones en teoría de estructura electrónica atómica y molecular, principalmente las de C.F.Melius, L.R.Kahn y W.A.Goddard, tomaron las ideas de los teóricos del estado sólido para desarrollar un procedimiento de

pseudopotenciales especialmente concebido para aplicaciones moleculares (34-36). La suposición fundamental es que si un potencial efectivo puede reproducir con precisión el espectro de energías de valencia en un tratamiento atómico, limitado únicamente a los electrones externos, también podrá aplicarse en ambientes moleculares. En la medida en que los cores queden adecuadamente representados por ese potencial y dado que el número de electrones de valencia es el mismo al descender en una columna de la tabla periódica, se podría tratar con el mismo esfuerzo de cálculo moléculas conteniendo átomos ligeros o pesados.

Puesto que el trabajo que se expone constituye una modificación y adaptación dentro de un tratamiento relativista, del modelo inicial de pseudopotenciales ab initio, consideramos de importancia una detenida exposición del mismo. El esquema para la construcción de pseudopotenciales ab initio, junto con las aproximaciones del modelo, se encuentran muy dispersas en la literatura; en lo que sigue, se utilizará como criterio orientativo el trabajo de Kahn y colaboradores (36). A título ilustrativo, cabe citar que existen esquemas análogos dentro del formalismo de funcionales de densidad local, concebidos para su aplicación en metales y semiconductores, principalmente (37,38); puesto que caen claramente fuera de nuestros objetivos, tales modelos de cálculo no serán tratados aquí.

Sea una función de onda polieletrónica que describe un sistema formado por un subconjunto de electrones de core y otro de electrones de valencia y cuya forma es el producto antisimetrizado:

$$\Psi = \hat{A} \left[\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_{n_c} \bar{\varphi}_{n_c} \Psi_v(1, 2, \dots, n_v) \right] \quad [1.30]$$

donde los φ_i representan los orbitales doblemente ocupados de los n_c electrones de core y Ψ_v describe a los n_v electrones de valencia. Una función de este tipo fue propuesta por vez primera en 1940 por V.Fock, M.Vesselov y M.Petrashen (39). La energía correspondiente vendrá dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad [1.31]$$

con

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2n+n_v} \hat{h}_i + \sum_{i < j} \sum_j 1/r_{ij} \quad [1.32]$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_A \left(-\frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \quad [1.33]$$

Dada la forma de la función de onda, la energía [1.31] puede descomponerse como (40):

$$E = E_{core} + \langle \Psi_v | \hat{H}_v | \Psi_v \rangle \quad [1.34]$$

si la función de valencia está normalizada y si se impone la condición de ortogonalidad core-valencia:

$$\langle \varphi_i | \Psi_v \rangle = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n_c. \quad [1.35]$$

El hamiltoniano de valencia que aparece en [1.34] puede escribirse como:

$$\hat{H}_v = \sum_{i=1}^{n_v} \hat{h}_{iv} + \sum_{i>j} \sum_k 1/r_{ijk} \quad [1.36]$$

$$\hat{h}_{iv} = \hat{h}_i + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \quad [1.37]$$

donde ahora todos los operadores se limitan a los electrones de valencia y donde se han sumado al operador monoeléctrico [1.33] los términos de Coulomb (\hat{J}_c) y de canje (\hat{K}_c) debidos a los electrones internos. La energía de core en [1.34] tendrá la forma usual para una función monodeterminantal de capas cerradas:

$$E_{core} = 2 \sum_{i=1}^{n_c} \langle \varphi_i | \hat{h}_i | \varphi_i \rangle + \sum_c \sum_{c'} (2J_{cc'} - K_{cc'}) \quad [1.38]$$

La separación core/valencia representada por la elección de la función de onda [1.30] es la única aproximación introducida hasta ahora. Si solamente se trata el problema de valencia representado como $\langle \Psi | \hat{H}_v | \Psi \rangle$, se habrá conseguido una notable reducción de la complejidad del sistema inicial. Por supuesto, al obrar así se está suponiendo implícitamente que el core se mantiene inalterado a pesar de las modificaciones que puedan producirse en las capas de valencia y esta suposición, que se conoce como aproximación de "core congelado" (en inglés, 'frozen core', denominación usual en la literatura), es realmente la aproximación fundamental del modelo y merecerá un

detenido análisis en el capítulo 2.

A este nivel, aunque el problema inicial ha sido reducido, todavía es preciso evaluar todas las integrales bielectrónicas entre el conjunto de base inicial de todos los electrones y transformarlas a un nuevo conjunto de valencia, ortogonal al de core, tal como exige la condición [1.35]. De esta forma, aunque solamente se traten explícitamente los estados de valencia, todavía hay que calcular un número demasiado elevado de integrales.

Se podrá conseguir esa reducción eliminando la condición de ortogonalidad y sustituyéndola mediante la introducción de proyectores que supriman los estados de core del hamiltoniano de valencia. Esta es precisamente la aproximación propuesta por Weeks et al., en su generalización del potencial PK. Si se sigue esta prescripción, habrá que proyectar los estados de core fuera del hamiltoniano de valencia, es decir, operar con:

$$[(1-\hat{P}(1))(1-\hat{P}(2))\dots(1-\hat{P}(n_c))]\hat{H}_v[(1-\hat{P}(1))(1-\hat{P}(2))\dots(1-\hat{P}(n_c))] \quad [1.39]$$

donde, como antes, el operador de proyección se define como

$$\hat{P}(i) = \sum_{\text{core}} |\varphi(i)\rangle\langle\varphi(i)| \quad [1.40]$$

Ahora, la correspondiente energía de valencia será:

$$\tilde{E}_v = \frac{\langle\tilde{\Psi}|\hat{H}_v|\tilde{\Psi}\rangle}{\langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle} \quad [1.41]$$

donde la notación $\tilde{\Psi}$ significa que las funciones de valencia ya

no son ortogonales a las de core y donde el hamiltoniano de valencia proyectado tiene la forma:

$$\hat{H}_v^p = \left[(1 - \hat{P}(i)) \dots \right] \hat{H}_v \left[(1 - \hat{P}(i)) \dots \right] + E_v \left(\sum_i \hat{P}(i) - \sum_{i,j} \hat{P}(i) \hat{P}(j) + \dots \right) \quad [1.42]$$

Al desarrollar esta expresión se encuentra que no es posible separarla en suma de operadores mono y bielectrónicos. Así, los proyectores introducen operaciones difíciles de manejar y esta vía de solución del problema conduce a situaciones más complejas incluso que las iniciales. Por consiguiente, habrá que abordar la simplificación de algún modo alternativo. En principio, podrá proyectarse solamente el operador monoeléctrico [1.37], con lo que [1.42] se reducirá a:

$$\hat{H}_v^p \simeq \sum_{i=1}^{n_v} \left[(1 - \hat{P}(i)) \hat{h}_{iv} (1 - \hat{P}(i)) + E_v \hat{P}(i) \right] + \sum_{i,j}^{n_v} \frac{1}{r_{ik}} \quad [1.43]$$

que puede escribirse abreviadamente como:

$$\hat{H}_v^p \simeq \sum_{i=1}^{n_v} \left[\hat{h}_i + \hat{V}_i^{ef} \right] + \sum_{i,j}^{n_v} \frac{1}{r_{ik}} \quad [1.44]$$

(ahora todos los subíndices se refieren únicamente a los electrones de valencia), si se incluyen en un único operador \hat{V}_i^{ef} todos los términos compuestos por potenciales de Coulomb y de canje, junto con los requerimientos de ortogonalidad representados por los proyectores. Ese operador se conoce como potencial efectivo de core y su construcción determinará las aproximaciones que han de introducirse.

Se va a centrar, por tanto, la atención en las posibles formas de construir ese potencial y, puesto que se pretende seguir un procedimiento totalmente ab initio, habrá que deducirlo a partir de las ecuaciones Hartree-Fock usuales. Se considerará en primer lugar la situación más sencilla de un único electrón en el exterior del core, para generalizar después al caso polieletrónico de valencia.

La ecuación Hartree-Fock atómica en forma general, para un sólo electrón de valencia y un conjunto de capas cerradas (core) es:

$$\left[\hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \right] \Psi = \epsilon \Psi + \sum_c \varphi_c \epsilon_{cv} \quad [1.45]$$

donde ϵ_{cv} son los multiplicadores de Lagrange no diagonales, que pueden expresarse en [1.45] como:

$$\epsilon_{cv} = \langle \varphi_c | \hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) | \Psi \rangle \quad [1.46]$$

Si se modifica esta expresión escribiéndola en la forma:

$$\sum_c |\varphi_c\rangle \epsilon_{cv} = \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \left[\hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \right] | \Psi \rangle \quad [1.47]$$

y se sustituye en [1.45], se obtiene la ecuación inicial transformada:

$$(1 - \hat{P}) \left[\hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) \right] \Psi = \epsilon \Psi \quad [1.48]$$

donde se ha hecho uso de la definición [1.40].

La siguiente etapa en el proceso de evolución de las ecuaciones Hartree-Fock iniciales, será llevar a cabo una transformación entre orbitales con el fin de obtener el pseudoorbital de valencia. Si se sigue la sugerencia de Phillips-Kleinman para esa transformación (ecuaciones [1.9] y [1.11]), $\psi = (1-\hat{P})\chi_v$, siendo χ_v el pseudoorbital, con lo que la ecuación [1.48] puede escribirse:

$$(1-\hat{P})\hat{H}(1-\hat{P})\chi_v = \epsilon_v(1-\hat{P})\chi_v \quad [1.49]$$

o, desarrollando términos:

$$(\hat{H}_v - \hat{V}^{PKG})\chi_v = \epsilon_v\chi_v \quad [1.50]$$

donde \hat{H}_v es el operador de Fock para el orbital de valencia:

$$\hat{H}_v = \hat{h} + \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c) \quad [1.51]$$

y \hat{V}^{PKG} representa a todos los términos que incluyen proyectoras:

$$\hat{V}^{PKG} = -\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H}\hat{P} + \epsilon_v\hat{P} \quad [1.52]$$

Este operador coincide con la definición del potencial PKG, expresión [1.25], con \hat{h} sustituido por \hat{H}_v .

Se puede escribir la ecuación [1.50] en una forma equivalente:

$$(\hat{h} + \hat{V}^{PKG})\chi_v = \epsilon_v\chi_v \quad [1.53]$$

que es el caso particular $i=1$ en la expresión correspondiente al hamiltoniano general [1.44]: \hat{V}^{EF} representa a todos los términos originados por el core:

$$\hat{V}^{EF} = \sum_i (2\hat{c}_i - \hat{c}_i) = \hat{V}^{PKG} \quad [1.54]$$

constituyendo así el verdadero potencial efectivo.

Se observa que el operador \hat{V}^{PKG} en su forma [1.52], es un caso particular de la expresión general [1.25] con $E = \epsilon_v$. Se puede comprender el significado de esta elección concreta, obteniendo el espectro de energías del operador $(\hat{F}_v + \hat{V}^{PKG})$ que, por comodidad, abreviaremos por \hat{O} , mediante la ecuación general de valores propios del pseudoorbital $\hat{O}X_v = EX_v$. Si se sustituye aquí la expresión [1.9]:

$$\hat{O}X_v = \hat{O}\Psi - \hat{O}\sum_k a_k \Psi_k = EX_v - E\sum_k a_k \Psi_k = EX_v \quad [1.55]$$

Escribiendo explícitamente la forma de \hat{V}^{PKG} y recordando que $\hat{F}\Psi_k = \Psi_k$, se obtiene:

$$\hat{O}\Psi = E\Psi \quad [1.56-a]$$

Por otro lado, considerando las propiedades del proyector, es fácil comprobar que:

$$\hat{O}\Psi_k = E\Psi_k \quad [1.56-b]$$

Desarrollando la expresión [1.56-a] con la forma explícita de \hat{V}^{PKG} y teniendo en cuenta que se cumple [1.48] y $\hat{P}\psi_v = 0$, se encuentra:

$$\hat{O}\psi_v = (1 - \hat{P})\hat{F}_v\psi_v = \epsilon_v\psi_v \quad [1.56-c]$$

Las tres últimas expresiones implican que el efecto del operador PKG es desplazar los valores propios de core. E (ecuación [1.56-b]), hasta un valor particular ϵ_v (ecuaciones [1.56-a] y [1.56-c]). Al añadir el proyector \hat{P} pueden correrse los autovalores de core a cualquier punto de la escala de energías (31). En este caso, todos los valores propios de core son iguales a ϵ_v , lo que resulta de la degeneración de las soluciones de core y de valencia (ecuaciones [1.56-a] y [1.56-b]): en consecuencia, cualquier combinación de funciones de core, ψ_c , y de valencia, ψ_v , servirá para construir χ_v , con la seguridad de que el valor propio buscado será ϵ_v .

Antes de obtener el potencial efectivo [1.54] a partir de una ecuación del tipo [1.53], habrá que establecer qué condiciones debe cumplir la pseudofunción de onda de valencia, lo cual constituye el objetivo del siguiente apartado.

1.5 LA TRANSFORMACION DEL PSEUDOORBITAL.

Si se pretende que el pseudoorbital χ_v sea una adecuada representación de las capas de valencia, habrá que minimizar la mezcla de core en dicha región. Se puede imponer el requerimiento de que χ_v reproduzca exactamente la función de onda Hartree-Fock de valencia ψ_v obtenida en un cálculo con todos los electrones, para lo cual ambas funciones deberán coincidir a partir de una cierta distancia $r=r_c$ que puede denominarse "radio de core", aún sin determinar. Nos referiremos a este requerimiento como condición A. En el capítulo 2 se analizará en detalle el significado físico asociado a r_c , aunque aquí no es relevante.

Como posteriormente se verá, el pseudopotencial que reproduzca los efectos del core sobre el espacio de valencia, deberá separarse en componentes dependientes del momento angular, es decir, habrá que construir unos ciertos \hat{V}_s^{EF} , \hat{V}_p^{EF} , etc., y hablaremos, así, de un "potencial efectivo ℓ -dependiente". Ahora bien, la función propia con energía mínima asociada, correspondiente a un potencial ℓ -dependiente debe cumplir la condición de no presentar nodos (42); el número de éstos en un orbital viene dado por el valor de $(n-\ell-1)$ y aparecen a pequeñas distancias, es decir, en la región interna del átomo. El hecho de que cada orbital presente sus mayores oscilaciones en la región de core es, así, una consecuencia de la gran energía cinética asociada con la función de onda en una

zona de intenso potencial (43). A medida que el electrón se aleja, el potencial se hace menos negativo y la función de onda se comporta más suavemente. Se impondrá, pues, como condición B que el pseudoorbital de valencia sea una función suave y sin nodos, con lo que además de evitar singularidades en el potencial resultante (ver el apartado 1.7), se minimizará la longitud del conjunto de base empleado pues, como es sabido, cada oscilación de Ψ requiere funciones de base adicionales.

Si se escribe la transformación para la construcción del pseudoorbital en la forma general:

$$\chi_{n\ell} = \sum_{i=1}^N C_{i\ell}^{(n)} \varphi_{i\ell} \quad [1.58]$$

donde se ha escrito explícitamente la dependencia con los números cuánticos n y ℓ , las dos condiciones citadas se pueden satisfacer minimizando la funcional (36):

$$\Gamma = \left(\frac{1}{1+\lambda}\right) \langle \chi_{n\ell} | \hat{H} | \chi_{n\ell} \rangle + \left(\frac{\lambda}{1+\lambda}\right) \int_0^\infty \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{\chi_{n\ell}}{r^\ell} \right) \right]^2 dr \quad [1.59]$$

respecto a los coeficientes $C_{i\ell}^{(n)}$, con la condición adicional:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\chi_{n\ell}}{r^\ell} \right) = 0 \quad [1.60]$$

El primer término de Γ es el valor medio del operador de proyección y sirve para satisfacer la condición A. El segundo término es la energía cinética radial y su minimización hace cumplir el requerimiento B. El parámetro λ permite establecer un equilibrio entre la minimización de ambos términos.

ponderándolos adecuadamente. Si $\lambda = 0$ sólo se varía $\langle \hat{P} \rangle$ y el pseudoorbital $\chi_{\lambda\ell}$ resultante conserva nodos. Si $\lambda \rightarrow \infty$ la condición B se satisface pero se mantiene una cierta mezcla de core. Entre ambos extremos y considerando que $\langle \hat{P} \rangle$ es pequeño -usualmente, 0.01-0.05 (36)-, parece más conveniente trabajar con una función suave y sin nodos, por lo que es más indicado optimizar la contribución de energía cinética en Γ .

Aún queda explicar la condición adicional [1.60]: la verdadera función Hartree-Fock, φ_{ℓ} , presenta un máximo para algún valor de r que normalmente se sitúa en la región de valencia; para distancias ligeramente inferiores a ese r , la pendiente de la curva es positiva, es decir, $(\partial \varphi_{\ell} / \partial r) > 0$. Como en la zona de valencia χ y φ son muy semejantes, también se cumplirá en esa región que $(\partial \chi_{\lambda\ell} / \partial r) > 0$. Pero en el núcleo, la condición de pico (44) exige que $(\partial \chi_{\lambda\ell} / \partial r) < 0$; de esta forma, en el paso de $r=0$ a los valores de valencia de r , $\chi_{\lambda\ell}$ presenta un cambio de pendiente que da lugar a una oscilación en la región de core. La condición [1.60] impone una amplitud nula en el origen y, por tanto, una pendiente nula, evitando así esa oscilación adicional.

Con las condiciones impuestas aún queda, no obstante, cierta arbitrariedad en la transformación [1.58]. En consecuencia, aunque bajo el mismo esquema general, existirán diferentes formas de construir pseudoorbitales. Se citarán a continuación algunos ejemplos con el propósito de mostrar la libertad permitida en esa transformación.

Kahn y Goddard (45) imponen el requerimiento de que la pseudofunción de valencia tienda a cero como $r^{\ell+1}$ para $r \rightarrow 0$,

satisfaciendo así la condición B. A tal fin, utilizan una representación de χ_{nl} en términos de funciones con distintas potencias de r , variando los coeficientes del desarrollo mediante minimización del error en las integrales calculadas con el pseudoorbital. Existe también una versión de este esquema dentro del formalismo LDF (46).

Zunger (38), utilizando las condiciones [1.59], desarrolla el orbital χ_{nl} en un polinomio cuyos coeficientes se determinan por minimización iterativa de las ecuaciones atómicas HF adaptadas a esas funciones. Este procedimiento da lugar a resultados muy precisos en ciertas aplicaciones de estado sólido (47).

Kerker (48) construye la parte de core de χ_{nl} como un desarrollo polinómico con coeficientes determinados según los esquemas anteriores, pero con la condición adicional de que la carga contenida en la esfera de radio r_c sea idéntica a la carga real dentro del mismo espacio, lo que garantiza la correcta normalización. Para $r > r_c$ las funciones ϕ_{nl} y χ_{nl} se toman exactamente iguales. Con las condiciones de Kerker, el valor de r_c queda determinado sin ambigüedad y resulta estar muy próximo a la posición del máximo exterior del verdadero orbital HF de valencia. En la gráfica 1.1 se muestran las curvas de χ_{nl} y ϕ_{nl} para los estados de valencia del átomo de silicio. Considerando las semejanzas con las formulaciones anteriormente citadas, esa gráfica es suficientemente representativa.

Finalmente, cabe citar el tratamiento de Durand y Barthelat (49), ampliamente utilizado en la actualidad, fundamentalmente

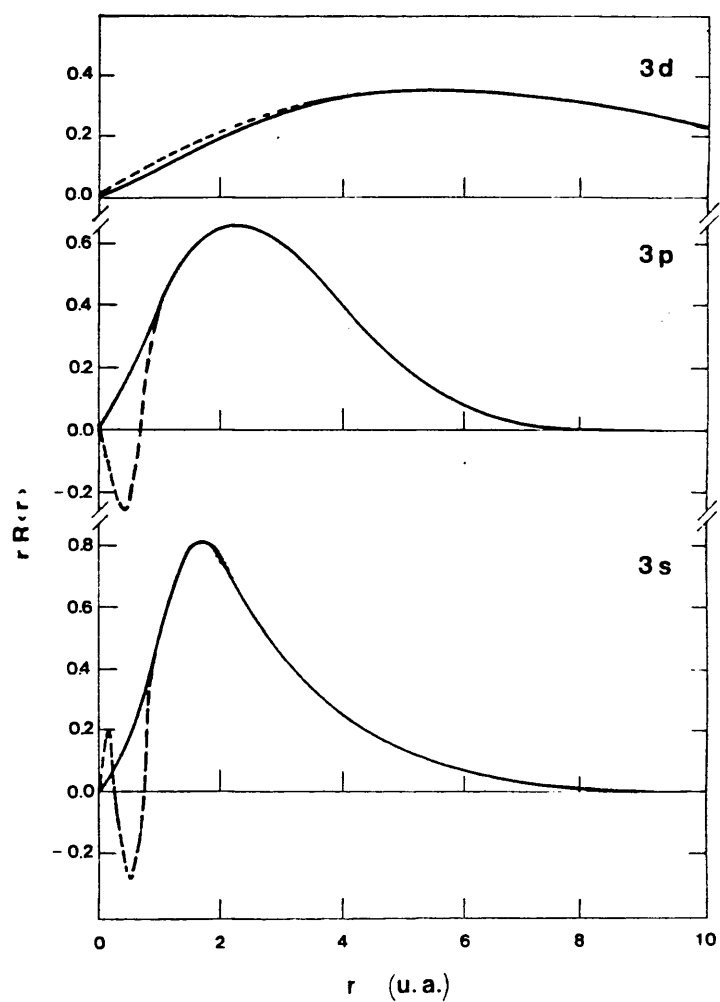


Figura 1.1 - Componentes radiales del orbital Hartree-Fock (trazo discontinuo) y del pseudoorbital (curva continua) para los niveles con $n=3$ en el átomo de silicio. Gráfica construida con datos tomados de ref.48

en Europa. Estos autores fijan r_c como el valor de r para el cual los orbitales Hartree-Fock de valencia y el más externo del core que tenga el mismo número cuántico l , se cruzan. En la gráfica superior de la figura 1.2 se representa la situación para el orbital de valencia $2s$ del carbono. Tomando una combinación lineal de orbitales de Slater $S_k^{(nl)}$ de las bases DZ de Clementi (50), Durand y Barthelat representan el pseudoorbital como:

$$\chi_{nl} = \sum_k C_k^{(nl)} S_k^{(nl)} \quad [1.61]$$

La minimización de la función:

$$f = \int_{r_c}^{\infty} (\chi_{nl} - \varphi_{nl})^2 dz \quad [1.62]$$

con la condición de normalización, $\langle \chi_{nl} | \chi_{nl} \rangle = 1$, permite establecer un sistema de ecuaciones para la determinación iterativa de los coeficientes del desarrollo [1.61]. Los valores de f para los átomos Li-Ar suelen estar comprendidos entre 3×10^{-3} y 3×10^{-4} .

1.6 EL PSEUDOORBITAL DE CHRISTIANSEN.

Hay, Wadt y Kahn (51) y, posteriormente, Das (52) pusieron de relieve algunas deficiencias en los resultados obtenidos en cálculos moleculares que hacen uso de pseudoorbitales

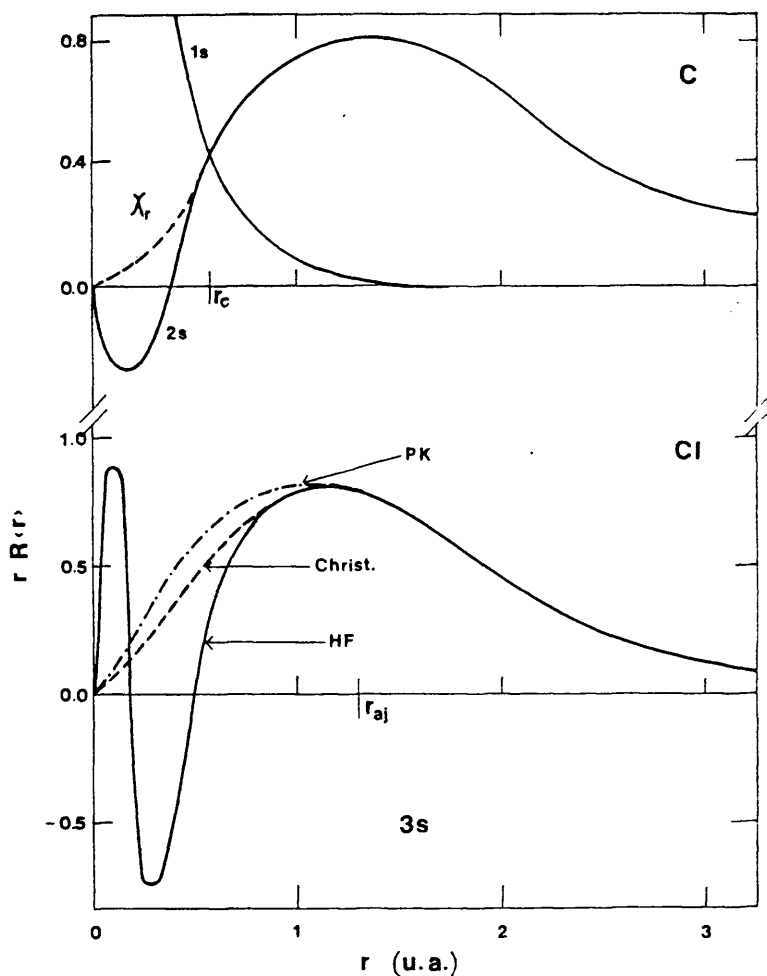


Figura 1.2 - Comparación de diferentes definiciones del pseudoorbital.

Arriba : Modelo de Durand-Barthelat. Componentes radiales de los orbitales Hartree-Fock 1s y 2s del átomo de carbono y del pseudoorbital de valencia (X_r , curva discontinua). El punto de corte entre las curvas determina el valor de r_c en este modelo. (Datos ref.49)

Abajo : Pseudoorbital tipo Phillips-Kleinman de Kahn (PK) y de Christiansen (Christ.). El orbital Hartree-Fock se muestra por comparación. r_{aj} es el punto de ajuste entre el orbital y el pseudoorbital. Los datos, relativos al átomo de cloro, se han tomado de ref. 29.

construidos segun la transformación PK en cualquiera de sus formas. En particular, parece existir un efecto residual de largo alcance en los potenciales construidos por medio de esos pseudoorbitales, lo cual induce comportamientos erróneos en interacciones moleculares. Así, en una comparación con cálculos efectuados con todos los electrones, se observa que las distancias de enlace obtenidas son ligeramente inferiores a las HF y las energías de disociación muy elevadas: estos hechos indican que las contribuciones repulsivas interatómicas parecen subestimarse. Como ejemplo, Kahn encontró en la molécula Cl_2 (36) una distancia de enlace 0.3 bohr menor y una energía de disociación mayor en un 70% que los correspondientes valores con todo los electrones.

P.A.Christiansen (29) demostró que tales errores no se originan en las aproximaciones fundamentales del formalismo de pseudopotenciales, sino que deben adscribirse, esencialmente, a la incorrecta partición del átomo en regiones de core y de valencia que resulta de las transformaciones tipo PK:

$$\chi_v = C_v \varphi_v + \sum_c C_c \varphi_c \quad [1.63]$$

Al construirse con mezclas de core y de valencia, los pseudoorbitales χ_v transfieren densidad electrónica de core a la región en que $r \gg r_c$, donde incluso la amplitud de los orbitales más difusos del core es prácticamente nula y donde se pretende que $\chi_v = \varphi_v$. Para ver cómo influye este aspecto en una interacción molecular, escribamos la ecuación general de valores propios del pseudoorbital, [1.53], separando el

potencial efectivo total en diferentes contribuciones:

$$(\hat{h} + \hat{V}^{EF}) \chi_v = (\hat{F}_v + \hat{V}^{PKG}) \chi_v = (T + \hat{V}_{nuc} + \hat{V}_c^{HF} + \hat{V}_v^{PKG}) \chi_v \quad [1.64]$$

siendo:

\hat{V}_{nuc} : potencial debido al núcleo, $\hat{V}_{nuc} = -Z/r$,

\hat{V}_c^{HF} : potencial debido al core, $\hat{V}_c^{HF} = \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c)$,

\hat{V}_v^{PKG} : pseudopotencial de valencia, ecuación [1.52].

En la región de valencia, se puede sustituir χ_v por ϕ_v en [1.64]:

$$(\hat{T} + \hat{V}_{nuc} + \hat{V}_c^{HF} + \hat{V}_v^{HF}) \phi_v = \epsilon_v \phi_v \quad [1.65]$$

donde ahora todos los términos tienen el mismo significado a excepción de \hat{V}_v^{HF} que aquí representa a los términos debidos a los electrones de valencia, que coinciden con los equivalentes Hartree-Fock. Para grandes distancias, \hat{V}_c^{HF} varía como N_c/r , con lo que cualquier deficiencia en las distribuciones de carga de core y de valencia tendrá que explicarse en función de la diferencia $\hat{V}_v^{HF} - \hat{V}_v^{PKG}$, o, lo que es equivalente, de la diferencia entre los operadores de Coulomb, $\hat{J}_v^{HF} - \hat{J}_v^{PKG}$, que dependen de las densidades de carga $|\phi_v|^2$ y $|\chi_v|^2$. Si ambos orbitales no son idénticos en la región en que $r \gg r_c$, el pseudoorbital tendrá la forma $\chi_v = C_v \phi_v$, con lo que la diferencia $\hat{J}_v^{HF} - \hat{J}_v^{PKG}$ depende del factor $(1 - C_v^2)$. Como este factor es siempre positivo, pues $C_v < 1$ (53), la interacción repulsiva dada por \hat{V}_v^{PKG} es menor que la originada por \hat{V}_v^{HF} , lo que se traduce en una atracción adicional que no es sino un artefacto del modelo de transformación entre orbitales

empleado.

En consecuencia, Christiansen propuso sustituir el pseudoorbital general [1.56] por una función del tipo:

$$\chi_v = \varphi_v + f_v \quad [1.66]$$

donde φ_v es precisamente el orbital de valencia Hartree-Fock, mientras que f_v es una función arbitraria que vale exactamente cero para $r \gg r_c$ y que cancela las oscilaciones de φ_v en la región de core. Puesto que más adelante se presentará un esquema actualizado y mejorado para la construcción de potenciales efectivos en un tratamiento relativista, haciendo uso del pseudoorbital de Christiansen, se indicará la forma de elegir r_c y f_v en el capítulo correspondiente (apartado 4.4.3). En la gráfica inferior de la figura 1.2 se muestra el pseudoorbital de Christiansen comparado con los correspondientes χ de Kahn (simbolizado "PK" en el dibujo) y φ_v HF para el orbital 3s del átomo de cloro.

1.7 REPRESENTACION ℓ -DEPENDIENTE DEL PSEUDOPOTENCIAL.

El paso siguiente en la construcción del potencial efectivo es utilizar la ecuación de valores propios [1.53] en la forma:

$$(\hat{h} + \hat{V}^{EF}) \chi_{nl} = \epsilon_{nl} \chi_{nl} \quad [1.67]$$

donde ahora los subíndices denotan la dependencia de los valores y funciones propios con los números cuánticos n y l . Para extraer \hat{V}^{EF} habrá que definir un potencial para cada simetría angular que simule el efecto de \hat{V}^{EF} . Puesto que \hat{V}^{EF} es un operador no multiplicativo, se tendrá:

$$V_l = \frac{\hat{V}^{EF} \chi_{nl}}{\chi_{nl}} \quad [1.68]$$

y nos referiremos a V_l como "potencial l -dependiente". ϵ_{nl} se obtiene mediante un cálculo atómico Hartree-Fock previo y χ_{nl} se construye según se ha descrito anteriormente, con lo que el potencial V_l se genera por inversión de la ecuación [1.67] con la definición [1.68]:

$$V_l = \epsilon_{nl} - \frac{\hat{h} \chi_{nl}}{\chi_{nl}} \quad [1.69]$$

La propiedad más importante de este potencial es su dependencia del momento angular del electrón al que se aplica. En efecto, si se usa un pseudoorbital de valencia $2s$, se obtendrá un potencial V_s ; si χ es un $2p$ se tendrá un V_p , etc.. En general, se encuentra (45) que cada potencial V_l describe correctamente el espectro completo de estados con un mismo momento angular. El número cuántico n en el orbital de valencia será, por supuesto, una unidad mayor que el máximo n de core, para un mismo valor de l . A la vista de [1.68] ó [1.69] se comprende fácilmente la condición de ausencia de nodos impuesta al pseudoorbital: la existencia de nodos en χ_{nl} implicaría singularidades en el potencial V_l .

Si se representa por L el valor más bajo de los números cuánticos l no incluidos en el core, V_L será el potencial que simula el efecto del core para todos los orbitales con $l \geq L$. Este potencial se construye a partir de un cálculo Hartre-Fock en el que un electrón de valencia se "excita" al nivel con función de valencia ϕ_{nl} . Mientras que se encuentra que los potenciales V_l son diferentes al V_{l+1} para todos los $l < L$, resulta que todos los V_l correspondientes a $l \geq L$ son prácticamente idénticos. Este comportamiento resulta perfectamente lógico si se piensa que el electrón en el nivel L "siente" el efecto del core a grandes distancias. Por otro lado, los V_l con $l < L$ contienen los términos de Coulomb y de canje y el potencial PKG, mientras que este último factor no aparece en los V_l que tienen $l \geq L$. Puede resumirse:

$$\left. \begin{aligned} V_{l+1} &\neq V_l, & l < L, & \quad V_l = \epsilon_{nl} - \frac{\hat{n} \chi_{nl}}{\chi_{nl}} \\ V_l &\approx V_L, & l \geq L, & \quad V_l = \epsilon_{nl} - \frac{\hat{n} \phi_{nl}}{\phi_{nl}} \end{aligned} \right\} \quad [1.70]$$

Si se desea usar los potenciales V_l en cálculos moleculares, resulta más conveniente una representación única independiente de l , para lo cual, utilizando proyectores de momento angular, puede escribirse el pseudopotencial total en la forma:

$$\hat{V}^{EF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{-l} V_l(r) |lm\rangle \langle lm| \quad [1.71]$$

donde $V_l(r)$ es el potencial efectivo radial l -dependiente.

Como $\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{-l} |lm\rangle \langle lm| = 1$, se pueden incluir las propiedades [1.70] en esta expresión, escribiendo:

$$\hat{V}^{EF} = V_L(r) - \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{-\ell} V_L(r) |\ell m\rangle \langle \ell m| + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{-\ell} V_{\ell}(r) |\ell m\rangle \langle \ell m|$$

o bien:

$$\hat{V}^{EF} = V_L(r) + \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{-\ell} |\ell m\rangle [V_{\ell}(r) - V_L(r)] \langle \ell m| \quad [1.72]$$

pues $V_{\ell}(r) \cong V_L(r)$, $\ell > L$. Mientras que en $V_L(r)$ se incluyen los potenciales de Coulomb y de canje comunes a todos los electrones de valencia, en la diferencia $V_{\ell}(r) - V_L(r)$ esos términos se cancelan mutuamente y aparecen únicamente los potenciales PKG apropiados para cada simetría ℓ , según se ha expuesto más arriba.

Como ejemplo ilustrativo de la forma de los potenciales efectivos, para el átomo de silicio, con un core $[1s^2 2s^2 2p^6]$, $L=2$, se tiene:

$$\hat{V}^{EF} = V_d(r) + [V_s(r) - V_d(r)] |s\rangle \langle s| + [V_p(r) - V_d(r)] |p\rangle \langle p|$$

o, abreviadamente:

$$\hat{V}^{EF} = V_d(r) + V_{s-d} |s\rangle \langle s| + V_{p-d} |p\rangle \langle p|$$

El potencial $V_d(r)$ puede obtenerse por medio del orbital de valencia ϕ_{3d} tomado de una configuración atómica excitada $[\text{core}] 3s^2 3p^4 3d^1$.

Con el fin de analizar el comportamiento de \hat{V}^{EF} a grandes distancias y cerca del núcleo, se representa en la figura 1.3 el potencial efectivo total dado por $-Z/r + V_L(r)$ para los átomos de carbono y cloro. A grandes distancias se encuentra el comportamiento esperado:

$$V_L(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} - \frac{N_c}{r} \quad [1.73]$$

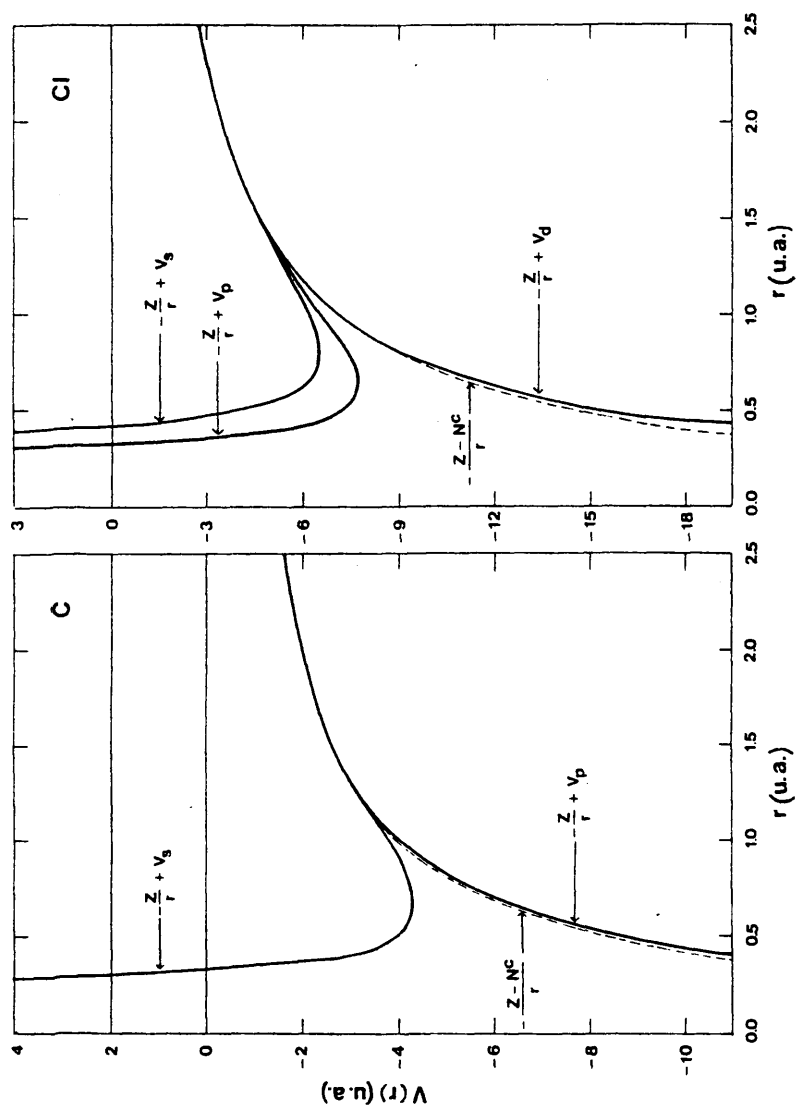


Figura 1.3 - Potencial efectivo radial total para los átomos de carbono y cloro. Se muestran las diferentes componentes de ℓ , así como el potencial electrostático producido por una carga igual a $(Z - N^c)$. Datos tomados de ref. 36.

Cerca del origen, el potencial es fuertemente repulsivo y varía como r^{-2} . Aunque la forma explícita de esa variación es algo complicada, si se considera la construcción de $V_e(r)$ en función de χ_{nl} , puede representarse ese comportamiento en la forma simplificada:

$$V_e(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{C}{r^2} \quad [1.74]$$

donde C es una constante positiva cuyo valor exacto no interesa aquí. Pueden comprenderse estos límites si se modifica ligeramente la ecuación [1.67] con la definición [1.68] y se sustituye el valor de \hat{h} :

$$(\hat{h} + \hat{V}^{EF}) \chi_{nl} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + V_e(r) \right] \chi_{nl} = \epsilon_{nl} \chi_{nl} \quad [1.75]$$

Mientras el potencial total que siente un electrón alejado del core es el debido a una carga eléctrica efectiva de valencia,

$$-\frac{Z}{r} + V_e(r) \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\left(\frac{Z}{r} - N_c\right) \quad [1.76]$$

ese potencial en el interior del core presenta una fuerte semejanza con el que aparece en la ecuación radial del átomo hidrogenoide:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = E R(r) \quad [1.77]$$

por lo que puede pensarse en $V_e(r)$ cuando $r \rightarrow 0$, como una

barrera centrífuga efectiva para aquellos estados afectados por la transformación pseudoorbital. Este potencial repulsivo tiende, así, a cancelar la atracción nuclear, manteniendo al electrón alejado y originando un tipo de potencial "débil", esto es, tiene como soluciones inferiores a estados de valencia en vez de core.

1.8 GENERALIZACION A SISTEMAS DE VALENCIA POLIELECTRONICOS.

Aunque el esquema de generación de pseudopotenciales descrito anteriormente se ha limitado al caso de un único electrón de valencia, la generalización a sistemas con n_v electrones de valencia es muy directa. Si se escriben las ecuaciones Hartree-Fock para los orbitales de valencia φ_v en la forma:

$$\left[\hat{h} + \sum_c (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \hat{U}^v \right] \varphi_v = \epsilon_v \varphi_v \quad [1.78]$$

donde el término \hat{U}^v da cuenta de las interacciones de Coulomb y de canje provenientes de los demás electrones de valencia. La correspondiente ecuación de valores propios para el pseudoorbital se escribirá como:

$$\left(\hat{h} + \hat{V}^{EF} + \hat{U}_{ps}^v \right) \chi_{ne} = \epsilon_{ne} \chi_{ne} \quad [1.79]$$

donde, ahora, el operador \hat{U}_{ps}^v no sólo depende de los orbitales

de valencia Hartree-Fock, ϕ_i , sino también de un subconjunto de funciones, ϕ'_i , cuya simetría angular puede no estar presente en el core. Debido a esa dependencia, el operador \hat{U}_{ps}^v se compone de una complicada mezcla de términos de valencia, de core, del pseudoorbital y de combinaciones de todos. Sin embargo, las interacciones bielectrónicas permanecen inalteradas al pasar del cálculo atómico con todos los electrones al correspondiente tratamiento único de valencia, por lo que, de manera paralela a como se hizo en el caso de un solo electrón de valencia, se podrá invertir la ecuación [1.79] y, teniendo en cuenta la definición [1.68], construir el potencial efectivo como:

$$V_i = \epsilon_{nl} - \frac{(\hat{h} + \hat{U}_{ps}^v) \chi_{nl}}{\chi_{nl}} \quad [1.80]$$

que solo difiere de [1.67] en el operador \hat{U}_{ps}^v originado por el término $1/r_{ij}$ del hamiltoniano de valencia polieletrónico.

1.9 TRANSFERIBILIDAD Y USO DEL PSEUDOPOTENCIAL.

El hecho de que un potencial efectivo sea capaz de reproducir un conjunto seleccionado de propiedades, no lo convierte por ello en una herramienta de cálculo especialmente valiosa. Lo que realmente interesa exigir a un pseudopotencial es que sea transferible de una situación a otra, es decir, si se construye a partir de una cierta configuración electrónica de referencia -normalmente, el estado fundamental del átomo neutro- debe reproducir igualmente las propiedades

correspondientes a otros estados electrónicos diferentes. Así, debe esperarse que el mismo pseudopotencial reproduzca el comportamiento de la región de valencia en estados excitados, iones o en la formación de enlaces moleculares.

Esa transferibilidad quedará demostrada en última instancia por medio de comparaciones cuantitativas entre cálculos con todos los electrones y cálculos limitados a la región de valencia. Si se comporta correctamente en todas las situaciones posibles, se suele hablar de "independencia de la energía" en ese pseudopotencial.

No obstante, puede demostrarse esa independencia sin recurrir a la comparación de datos numéricos. En efecto, sea un potencial que, por razón de mayor generalidad, se representará por W , que satisface:

$$(\hat{T} + \hat{W}) \chi(r) = \epsilon \chi(r) \quad [1.81]$$

Si ese mismo potencial puede reproducir los estados con función propia $\chi'(r)$, tal que:

$$\chi'(r) = \chi(r) + \delta \chi(r) \quad [1.82]$$

y valor propio $\epsilon + \delta\epsilon$, es decir:

$$(\hat{T} + \hat{W}) \chi'(r) = (\epsilon + \delta\epsilon) \chi'(r) \quad [1.83]$$

entonces es posible demostrar que:

$$-X^2(R) \frac{d}{dE} \left[\frac{d}{dr} \ln X(r) \right]_{r=R} = \int_0^R X^2(r) dr \quad [1.84]$$

esto es, el cambio con la energía de la derivada logarítmica de la función de onda depende de la propia función y no del potencial utilizado, y es igual a la carga contenida en la esfera de radio $r=R$, punto donde se calcula la derivada. La demostración, sencilla aunque extensa, puede encontrarse en (54).

En la zona en que $R \gg r_c$ (radio de core), la función de onda atómica real coincide, por construcción, con la pseudofunción de onda, con lo que la parte izquierda de [1.84] es la misma en el átomo y en el pseudoátomo. Por consiguiente, la carga integrada en regiones donde $R \gg r_c$ también será la misma y, así, se puede concluir que las propiedades deducidas en ambos procedimientos serán iguales.

La expresión [1.84], ligeramente modificada, fue propuesta como teorema por H.A.Kramers en 1938 (56) y ha sido recientemente incorporada al formalismo de pseudopotenciales para demostrar la independencia del potencial respecto a la energía. La validez del teorema ha sido numéricamente comprobada en distintos tipos de cálculos (47,54,57).

Resta, finalmente, hacer algunos comentarios sobre la utilización del potencial efectivo. El proceso de generación de potenciales descrito en este capítulo conduce a $V_{\ell}(r)$ expresados en forma de extensas tablas numéricas. Por tal motivo, un cálculo molecular llevado a cabo con esos pseudopotenciales numéricos sería una tarea muy engorrosa. Así pues, aunque no sea un requerimiento característico del

procedimiento, es muy conveniente una representación analítica de los potenciales efectivos.

Considerando el comportamiento en los límites del potencial, expuesto en el apartado 1.7, se encuentra que resulta numéricamente más estable su ajuste analítico en la forma $r^2 [V_e(r) - N_c/r]$ que si directamente se utilizan los valores de $V_e(r)$. La razón principal es que esa forma funcional es finita para todo r y decae exponencialmente con la distancia. Por otro lado, y puesto que el procedimiento de cálculo resultante ha de ser compatible con los conjuntos de base usualmente utilizados en Química Cuántica, se busca una representación analítica del tipo:

$$r^2 \left[V_e(r) - \frac{N_c}{r} \right] = \sum_k C_{ke} r^{n_{ke}} e^{-\zeta_{ke} r^m} \quad [1.85]$$

donde C_{ke} , n_{ke} y ζ_{ke} son parámetros del ajuste y $m=1$ ó 2 según que las bases empleadas sean orbitales de Slater o gaussianos.

Si los elementos de matriz han de calcularse con esa expresión analítica, el proceso de ajuste será una etapa crítica en la generación de un potencial adecuado. En el capítulo 4 se expondrán con detalle las características de dicho proceso así como de las series analíticas utilizadas en el esquema de potenciales efectivos propuesto en este trabajo. Se demostrará que se ha logrado una notable mejora en la calidad de los ajustes respecto a los ya existentes, además de haber conseguido una significativa disminución en la longitud de las series [1.85].

La mayoría de los cálculos quimicocuánticos en la

actualidad, emplean conjuntos de base formados por funciones gaussianas, con lo que es frecuente tomar $m=2$ en [1.85]. Así, los elementos de matriz diferentes a los usuales en un cálculo Hartree-Fock pueden representarse genéricamente como:

$$\langle g_A | V_{(B)}^{EF} | g_C \rangle \quad [1.86]$$

siendo el potencial efectivo V^{EF} un operador monoeléctrico y g_A, g_C representan orbitales gaussianos centrados en los átomos A y C; el subíndice (B) en el potencial significa que se adscribe al centro B. El cálculo de estos elementos de matriz resulta ser un proceso rápido y relativamente sencillo, como podrá comprobarse en el capítulo 5, donde se comentarán aspectos relacionados con la evaluación de las integrales necesarias.

En cuanto a las bases a emplear, puede apuntarse que los conjuntos usuales de la bibliografía son perfectamente compatibles con el procedimiento de pseudopotenciales. Incluso podrían emplearse las bases para todos los electrones sin peligro de colapso variacional aunque, obviamente, el modelo hace inútil ese esfuerzo al tratar solamente los electrones de valencia. Una aproximación frecuente es tomar la "parte más difusa" de los conjuntos de base normales, aunque resulta más satisfactorio la construcción de un conjunto ad hoc optimizado para el potencial efectivo que se esté empleando. En esta línea, la prescripción de Kahn (36) consistente en ajustar una serie gaussiana al pseudoorbital $\chi_{nl}(r)$ numérico, es la más utilizada en la bibliografía. Por nuestra parte, hemos seguido

un procedimiento diferente que consiste en optimizar un conjunto de base inicial de prueba en un cálculo atómico en el que el core ha sido reemplazado por el potencial efectivo. Este proceso será igualmente expuesto en detalle en el capítulo 4.

REFERENCIAS

- 1 - E.Hückel, Z.Phys., 60, 973 (1930); R.Hoffman, J.Chem.Phys., 39, 1397 (1963)
- 2 - R.G.Farr, "Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", Benjamin Inc., New York, 1963
- 3 - J.A.Pople y D.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, New York, 1970
- 4 - H.Hellmann, J.Chem.Phys., 3, 61 (1935)
- 5 - H.Hellmann y W.Kassatotschikin, J.Chem.Phys., 4, 324 (1936)
- 6 - P.Gombás, Z.Phys., 94, 473 (1935); Theor.Chim.Acta, 5, 112 (1966). L.H.Thomas, Proc.Cambridge Philos.Soc., 23, 542 (1926); E.Fermi, Z.Phys., 48, 73 (1928).
- 7 - L.Szasz y G.McGinn, J.Chem.Phys., 42, 2363 (1965); Chem. Phys.Lett., 10, 478 (1971); J.Callaway y P.S.Laghos, Phys. Rev., 187, 192 (1969); R.W.Numrich y D.G.Truhlar, J.Phys. Chem., 79, 2745 (1975)
- 8 - L.Szasz y G.McGinn, J.Chem.Phys., 45, 2898 (1966)
- 9 - W.H.E.Schwarz, J.Chem.Phys., 54, 1842 (1971)
- 10 - H.A.Pohl y D.R.Fowler, Int.J.Quantum Chem., 8, 435 (1974)
- 11 - D.Rapp y C.Chang, J.Chem.Phys., 57, 4283 (1972); 58, 2657 (1973)
- 12 - G.A.Victor y C.Laughlin, At.Phys., 3, 247 (1973); C.Bottcher y A.Dalgarno, Proc.R.Soc.London, 340-A, 187 (1974)
- 13 - C.Sánchez del Río, "Introducción a la Teoría del Atomo". Ed.Alhambra, Madrid, 1977, cap.2
- 14 - W.Eissner y H.Nussbaumer, J.Phys.B, 2, 341 (1969); 1028 (1969)
- 15 - W.E.Bayliss, J.Chem.Phys., 51, 2665 (1970)
- 16 - L.Szasz y G.McGinn, J.Chem.Phys., 47, 3495 (1967); 48, 2897 (1968); 56, 1019 (1972)
- 17 - V.Heine e I.V.Abarenkov, Philos.Mag., 9, 451 (1963); I.V.Abarenkov y V.Heine, Philos.Mag., 12, 529 (1965)
- 18 - M.L.Cohen y T.K.Bergstresser, Phys.Rev., 141, 789 (1966); J.R.Chelikowsky y M.L.Cohen, Phys.Rev.B, 14, 566 (1976)
- 19 - J.A.Appelbaum y D.R.Hamann, Phys.Rev.B, 8, 1771 (1973);

- J. Ihm, S.G.Louie y M.L.Cohen, Phys.Rev.B, 17, 769 (1978)
- 20 - W.H.E.Schwarz, Theor.Chim.Acta, 11, 307 (1968); 377 (1968); J.C.Barthelat y P.Durand, Chem.Phys.Lett., 16, 63 (1972)
- 21 - M.E.Schwartz y J.D.Switalski, J.Chem.Phys., 57, 4125 (1972); 4132 (1972); 60, 2252 (1974)
- 22 - V.Bonifacic y S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 60, 2779 (1974); 62, 1507 (1975); V.Sakai y S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 76, 2537 (1982)
- 23 - W.C.Herring, Phys.Rev., 57, 1169 (1940)
- 24 - Formado principalmente por G.Franco Bassani, M.H.Cohen, M.L.Cohen, W.A.Harrison, V.Heine, L.Kleinman, J.C.Phillips y J.M.Ziman
- 25 - J.C.Phillips y L.Kleinman, Phys.Rev., 116, 287 (1959)
- 26 - M.H.Cohen y V.Heine, Phys.Rev., 122, 182 (1961)
- 27 - B.J.Austin, V.Heine y L.J.Sham, Phys.Rev., 127, 276 (1962)
- 28 - M.L.Cohen, V.Heine y J.C.Phillips, Inv.y Ciencia, 71, 44 (1982)
- 29 - F.A.Christiansen, Y.S.Lee y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 71, 4445 (1979)
- 30 - C.F.Melius y W.A.Goddard, Phys.Rev.B, 10, 1528 (1974)
- 31 - J.D.Weeks, A.Hazi y S.Rice, Adv.Chem.Phys., 16, 783 (1969)
- 32 - F.O.Löwdin, Phys.Rev., 139, A357 (1965)
- 33 - M.L.Cohen y V.Heine en "Solid State Physics" (ed.por V.Ehrenreich y D.Turnbull), Academic, New York, 1970 vol.24, p.38; J.C.Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic, New York, 1973; M.Schlüter en "Advances in Solid State Physics" (ed.por J.Treusch) Vieweg, Braunschweig, 1978, vol.18, p.155
- 34 - C.F.Melius y W.A.Goddard, Phys.Rev.B, 10, 1528 (1974); C.F.Melius, B.D.Olafson y W.A.Goddard, Chem.Phys.Lett., 28, 457 (1974)
- 35 - C.F.Melius, W.A.Goddard y L.R.Kahn, J.Chem.Phys., 56, 3347 (1972); L.R.Kahn y W.A.Goddard, Chem.Phys.Lett., 2, 667 (1968); W.A.Goddard, Phys.Rev., 174, 659 (1968)
- 36 - L.R.Kahn, P.Baybutt y D.G.Truhlar, J.Chem.Phys., 65, 3826 (1976)
- 37 - D.R.Hamann, M.Schlüter y C.Chang, Phys.Rev.Lett., 43, 1494 (1979); G.R.Bachelet, D.R.Hamann y M.Schlüter,

- Phys.Rev.B,26,4199 (1982)
- 38 - A.Zunger y M.A.Ratner, Chem.Phys.,30,423 (1978); A.Zunger, J.Vac.Sci.Technol.,16,1337 (1979); M.T.Yin y M.L.Cohen, Phys.Rev.B,24,6121 (1981)
- 39 - V.Fock, M.Vesselov y M.Petrashen, Zh.Eksp.Theor.Fiz., 10,723 (1940)
- 40 - R.McWeeny y B.T.Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic, New York, 1969, p.175-186
- 41 - J.D.Weeks y S.A.Rice, J.Chem.Phys.,49,2741 (1968)
- 42 - R.Courant y D.Hilbert, "Methods of Mathematical Physics" Wiley, New York, 1961, vol.I, p.451
- 43 - J.F.Lowe, "Quantum Chemistry", Academic, New York, 1978 p.24
- 44 - E.U.Condon y H.Odabaşı, "Atomic Structure", Cambridge Univ. Press, New York, 1980
- 45 - L.R.Kahn y W.A.Goddard, J.Chem.Phys.,56,2685 (1972)
- 46 - S.Topiol, A.Zunger y M.A.Ratner, Chem.Phys.Lett., 49,367 (1977)
- 47 - A.Zunger y M.L.Cohen, Phys.Rev.B,18,5449 (1978)
- 48 - G.F.Kerker, J.Phys.C,13,L189 (1980)
- 49 - P.Durand y J.C.Barthelat, Theor.Chim.Acta,38,283 (1975)
- 50 - E.Clementi, "Tables of Atomic Functions", IBM Co., San Jose, CA, 1965
- 51 - P.J.Hay, W.R.Wadt y L.R.Kahn, J.Chem.Phys.,68,3059 (1978)
- 52 - G.Das, Chem.Phys.Lett.,71,202 (1980)
- 53 - Si $X = C_V \varphi + \sum C_L \varphi_L$, la condición de normalización $\langle X|X \rangle = 1$, teniendo en cuenta que φ y φ_L son ortonormales, exige que $C_V^2 + \sum C_L^2 = 1 \Rightarrow C_V^2 = 1 - \sum C_L^2$
- 54 - M.T.Yin y M.L.Cohen, Phys.Rev.B,25,7403 (1982)
- 55 - W.C.Topp y J.J.Hopfield, Phys.Rev.B,7,1295 (1973)
- 56 - H.A.Kramers, "Grundlagen der Quantentheorie", Akademische Verlagsgesellschaft, M.B.H., Leipzig, 1938, p.312
- 57 - U.von Barth y G.D.Gelatt, Phys.Rev.B,21,222 (1980); A.K.McMahan, M.T.Yin y M.L.Cohen, Phys.Rev.B,24,7210 (1981)

CAPITULO 2

LA SEPARACION

CORE / VALENCIA

2.1 INTRODUCCION.

El hecho de que la entidad atómica que se conoce como "core", a saber, el núcleo y las capas electrónicas internas del átomo, permanece prácticamente inalterada en la mayoría de los procesos de interés en Química, está firmemente apoyado tanto por razones teóricas como experimentales. La distribución electrónica de esas capas internas apenas se modifica durante los cambios que afectan a los electrones de valencia. Ejemplo importante de tales cambios es la formación de enlaces moleculares: la información que el core transmite a la molécula permanece esencialmente invariable.

El carácter inerte de los electrones de core se debe, fundamentalmente, a que las capas internas del átomo están sensiblemente diferenciadas de las externas, tanto espacial como energéticamente. De esta forma, la separación core/valencia, además de una conveniente aproximación metodológica, puede contemplarse como una auténtica separación con cierto significado físico. Naturalmente, esta afirmación debe matizarse: en la última parte de este capítulo se analizarán las limitaciones de la aproximación. Se presentan a continuación razones de contenido físico y teórico que justifican la separación core/valencia. De este modo, puede contemplarse este capítulo como un complemento a los aspectos formales de la aproximación, tratados al exponer la construcción de los potenciales efectivos.

2.2 ENERGÍAS DE CORE.

Antes de entrar a manejar energías correspondientes a grupos de electrones atómicos, conviene poner de manifiesto el carácter necesariamente impreciso de dichas energías. Al referirse a un átomo o molécula, cabe esperar que se encuentre en un estado propio del operador hamiltoniano, con una cierta energía total. Pero si se desea hablar de la correspondiente a uno sólo o a un grupo de electrones del sistema, el primer problema es la inexistencia de un operador bien definido para esa energía. En efecto, considérese el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right) = \sum_i \hat{h}_i \quad [2.1]$$

si se pretende partirlo en componentes monoeléctronicos \hat{h}_i , se observa que éstos dependen ($\sum_{j \neq i}$) de las coordenadas de otros electrones. Sin embargo, dentro de un modelo particular, como el método Hartree-Fock, es posible definir la energía de core como:

$$E_{\text{core}} = \sum_{i \in \alpha}^{\text{core}} 2 \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_\alpha}{r_\alpha} \right| \varphi_i \right\rangle + \sum_{i,j \in \alpha}^{\text{core}} 2 (J_{ij} - K_{ij}) \quad [2.2]$$

donde la suma se realiza solamente sobre los orbitales de core. Esta expresión corresponde a la energía de una configuración de capas cerradas en el átomo α . Obsérvese, sin embargo, el carácter convencional de esta definición.

A pesar de todo, el modelo permite establecer claras interpretaciones físicas que facilitan la comparación con datos experimentales. Para el caso especialmente sencillo de átomos de la primera fila, el core está formado por la configuración

TABLA 2.1

Energías de core en átomos de la primera fila.

Átomo	$E_{CORE}^{GTO}(a)$	$E_{CORE}^{STO}(b)$	$E_{CORE}^{EXP}(c)$	Δ^{GTO}	Δ^{STO}	Δ^{EXP}
Li	-7.2363	-7.2364	-7.2776			
Be	-13.6111	-13.6112	-13.6523	-6.375	-6.375	-6.375
B	-21.9857	-21.9862	-22.0280	-8.375	-8.375	-8.376
C	-32.3598	-32.3611	-32.4058	-10.374	-10.375	-10.378
N	-44.7334	-44.7361	-44.7874	-12.375	-12.375	-12.381
O	-59.1068	-59.1111	-59.1737	-14.373	-14.375	-14.386
F	-75.4790	-75.4861	-75.5434	-16.373	-16.375	-16.370
Ne	-93.8508	-93.8611	-94.0056	-18.372	-18.375	-18.462

Todas las energías en u.a. (a): ref.1; (b): ref.2; (c): ref.3

[1s²]. En la tabla 2.1 se muestran los valores de E_{CORE} para los átomos Li-Ne, calculados con los orbitales ϕ_i del átomo neutro, usando, en un caso 11 funciones gaussianas (E_{CORE}^{GTO}) y, en otro, 4 orbitales de Slater (E_{CORE}^{STO}), para representar el orbital 1s. El equivalente experimental de esta energía sería la suma de los potenciales de ionización de los dos electrones 1s, cuyo valor se muestra en la sexta columna de la tabla (E_{CORE}^{EXP}). La concordancia entre los datos revela que puede aceptarse esa interpretación.

Existe, además, una notable regularidad en los valores de E al pasar de un Z al Z+1, que puede representarse para estos átomos, en la forma:

$$\Delta = E_{CORE}(Z+1) - E_{CORE}(Z) = -2Z - 0.375 \quad [2.3]$$

Se muestran también los valores de Δ en la tabla 2.1, donde se aprecia que incluso los datos experimentales parecen seguir ese comportamiento, si bien aproximadamente. Un ajuste parabólico a las energías de core citadas da lugar a:

$$E_{\text{core}}(Z) = -Z^2 + 0.625Z - b \quad [2.4]$$

donde b es una constante ligeramente diferente para cada una de las energías mostradas en la tabla.

Puede explicarse cualitativamente ese comportamiento sin más que emplear como orbital φ_i un único STO:

$$\varphi_i = \varphi_{1s} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\alpha r) \quad [2.5]$$

donde el exponente α es igual a $Z-s$, siendo s una constante de apantallamiento característica de cada electrón y que, según las conocidas reglas de Slater, vale 0.30 para el core [1s²]. Si en primera aproximación se desprecia el canje entre los electrones 1s, la energía de core asociada con el simple orbital [2.5] será:

$$E_{\text{core}} = 2 \left\langle \varphi_{1s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right| \varphi_{1s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{1s}^2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_{1s}^2 \right\rangle \quad [2.6]$$

Resolviendo las tres integrales se obtiene:

$$E_{\text{core}} = 2 \left(\frac{\alpha^2}{2} - Z\alpha \right) + \frac{5}{8}\alpha \quad [2.7]$$

y sustituyendo el valor de α :

$$E_{\text{core}} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z + \left(s^2 - \frac{5}{8}s\right) \quad [2.8]$$

que es una ecuación del tipo [2.4] con $b = s^2 - (5/8)s$. El valor de b encontrado en el ajuste [2.4] para $E_{\text{core}}^{\text{STO}}$ resulta ser 0.1095. Puede obtenerse el valor de s que minimiza [2.8] o bien, sustituir el valor de Slater, llegándose a:

$$E_{\text{core}} = -Z^2 + 0.625Z - 0.0975, \quad s = 0.30 \quad [2.9-a]$$

$$E_{\text{core}} = -Z^2 + 0.625Z - 0.0977, \quad s = 0.3125 \quad [2.9-b]$$

En cualquier caso, el valor de Δ viene dado por la diferencia $E_{\text{core}}(Z+1) - E_{\text{core}}(Z) = -2Z - 0.375$. Naturalmente, b sólo es una aproximación puesto que para llegar a [2.9], se ha despreciado el canje y se ha empleado una base mínima, pero incluso con un único parámetro (s), es posible explicar cualitativamente la regularidad de las energías de core en los átomos de la primera fila. Aun con una descripción tan simple se da cuenta, si bien aproximadamente, de la misma tendencia mostrada por los datos experimentales.

Este breve análisis pone de manifiesto que, a pesar de las consideraciones anteriores relativas al sentido que pueda asociarse al concepto "energía de core", un esquema como, por ejemplo, el Hartree-Fock, constituye una herramienta apropiada para desarrollar una discusión que haga uso de tales conceptos.

TABLA 2.2

Energías de core y atómicas totales.

Atomo	E(core)	E(total)	% (core)
C	-32.3609	-37.6888	85.9
N	-44.7339	-54.4011	82.2
O	-59.1074	-74.8096	79.0
F	-75.4797	-99.4096	75.9
Cl	-444.746	-459.483	96.8
Fe	-1240.96	-1262.44	98.3
Br	-2559.37	-2572.44	99.5

Todas las energías en u.a.; cálculos HF numéricos (ref.4)

Las energías de core representan la mayor parte de la energía atómica total, como se observa en la tabla 2.2, donde se muestran datos correspondientes a algunos átomos de las tres primeras filas del sistema periódico. Alrededor de un 90%, en promedio, de la energía de un átomo se debe a la contribución de las capas que permanecen inaccesibles en los cambios que dan lugar a la formación de moléculas, que, por otro lado, requieren, para su correcta descripción, grandes conjuntos de base que den cuenta de las oscilaciones de la función de onda en la región de core.

La separación core/valencia se pone de manifiesto también, comparando las energías de los distintos orbitales en el átomo. En la tabla 2.3 se muestran los valores de energías orbitales HF para algunos átomos de las tres primeras filas. Las correspondientes a los cores, a la izquierda de la línea de puntos, son claramente diferentes de los valores de valencia. No obstante, la diferencia entre las energías orbitales externas de core e internas de valencia, se va tornando menor a medida que aumenta el número atómico, lo que resulta una consecuencia de que los electrones representados por esos orbitales, se encuentran, en promedio, en regiones del espacio relativamente próximas en un átomo voluminoso. Este hecho resulta igualmente evidente al comparar los potenciales de ionización experimentales del electrón más externo del core $-P^{\infty}(\text{core})-$ y del más interno de valencia $-P^{\infty}(\text{val})-$, tal como se muestra en la tabla 2.4, donde se incluyen por comparación, los potenciales de ionización del electrón más interno $-P^{\infty}(\text{core})-$ y del más externo $-P^{\infty}(\text{val})-$ del átomo.

TABLA 2.3

Energías orbitales Hartree-Fock.

Atomo	(1s)	(2s)	(2p)	(3s)	(3p)	(3d)	(4s)	(4p)
Li	2.478	.1963						
C	11.32	.7056	.4333					
F	26.38	1.572	.7300					
Na	40.48	2.797	1.518	.1821				
Si	68.81	6.157	4.256	.5399	.2971			
Cl	104.9	10.61	8.073	1.073	.5065			
Ca	149.4	16.82	13.63	2.245	1.341		.1955	
Cr	220.6	26.44	22.36	3.499	2.248	.5689	.2400	
Br	490.1	65.20	58.55	9.872	7.478	3.220	.9926	.4570

Todas las energías en u.a.; (ref.2)

TABLA 2.4

Potenciales de ionización experimentales.

Atomo	$P^{ex}(val)$	$P^{in}(val)$	$P^{ex}(core)$	$P^{in}(core)$
Li	0.1981	-	2.779	4.500
C	0.4138	2.370	14.41	18.01
F	0.6403	5.076	27.17	32.02
Na	0.1889	-	1.738	60.59
Si	0.2995	1.659	6.129	98.24
Cl	0.4765	4.196	12.80	145.0
Ca	0.2246	0.4363	1.871	201.0
Cr	0.2486	3.328	5.920	-
Br	0.4342	3.785	7.085	-

Todos los potenciales en u.a. (ref.3). Ver texto para el significado de estos valores.

2.3 DISTRIBUCIONES RADIALES DE CORE Y DE VALENCIA.

Es posible encontrar un argumento adicional en favor de la separación core/valencia, estudiando el comportamiento de las densidades de carga en un átomo. La dependencia radial de las densidades electrónicas HF puede representarse adecuadamente en términos de una función exponencial que decrece fuertemente

cerca del núcleo y de una forma más suave a medida que aumenta la distancia radial (5). El paso de un tipo de exponencial al otro tiene lugar en un cierto intervalo de distancias, sin que el cambio de comportamiento deba adscribirse a un valor concreto de r . Sin embargo, P.Politzer y R.G.Farr (6) demostraban en 1976 que existe una distancia radial a la que puede asociarse un significado físico: el valor de r para el cual la función de distribución radial $D(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, tiene un mínimo, valor que designaremos por r_{min} .

Ese mínimo define una superficie límite entre dos regiones diferentes del átomo, cada una de las cuales puede describirse por medio de una función exponencial:

$$\rho(r) = A \exp(-Br) \quad [2.10]$$

que representa la correspondiente densidad electrónica. Politzer y Farr procedieron a ajustar valores de $\rho(r)$ calculados con las funciones atómicas de gran precisión de Clementi (2) a exponenciales [2.10] en las dos regiones $r < r_{min}$ y $r > r_{min}$. Siguiendo un procedimiento de mínimos cuadrados lineales, los coeficientes de correlación encontrados fueron, en promedio para los átomos estudiados, 0.999 y 0.995. En la figura 2.1 se representan las gráficas de las funciones de distribución radial total del átomo de flúor, las correspondientes contribuciones orbitales 1s, 2s y 2p, así como las exponenciales de Politzer-Farr para las dos regiones separadas por r_{min} . Esas gráficas han sido construidas mediante las bases DZ de Clementi: el valor de r_{min} para el átomo de F es 0.356 u.a.

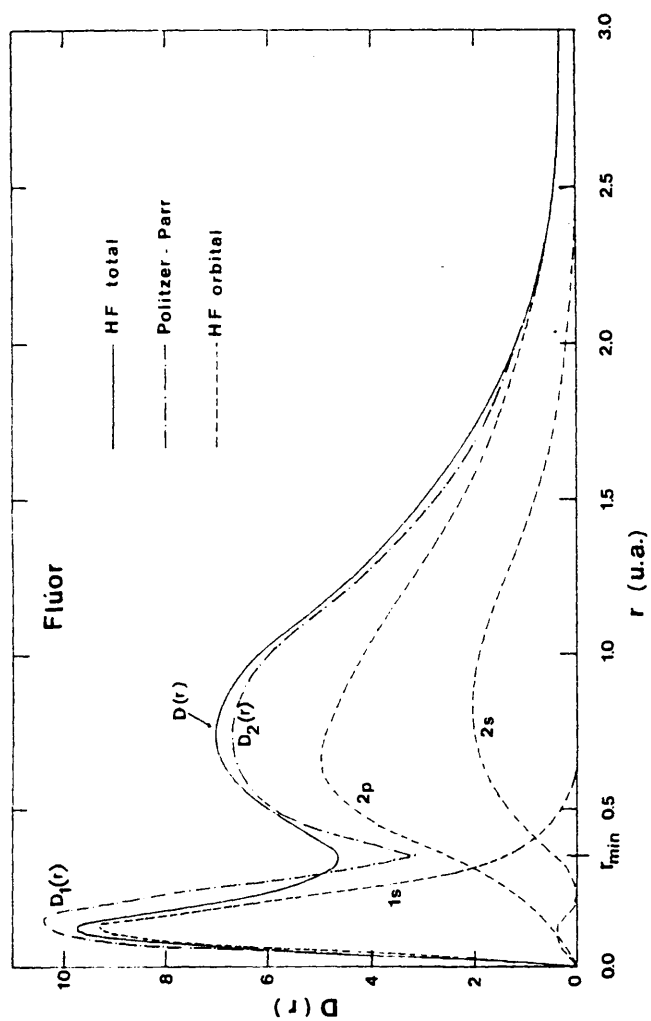


Figura 2.1 - Funciones de distribución radial en el átomo de flúor. Las contribuciones orbitales 1s, 2s y 2p, así como la función de distribución total - $D(r)$ -, se han construido a partir de las funciones de onda atómicas de Clementi (ref.2). Se muestran por comparación, las exponenciales de Politzer-Parr para las regiones de core - $D_1(r)$ - y de valencia - $D_2(r)$ -. Datos ref.6.

Si se piensa en r_{min} como un punto de separación en regiones de core y de valencia, será interesante obtener la energía correspondiente a la distribución electrónica externa. A tal fin, Politzer y Parr utilizan, como estimación aproximada, la expresión de la energía en un modelo Thomas-Fermi para el estado fundamental de un átomo:

$$E = \frac{3}{7} Z^2 \phi_0 \quad [2.11]$$

con

$$\phi_0 = - \frac{4\pi}{Z} \int_0^\infty r g(r) dr \quad [2.12]$$

Si en [2.11] se introduce el valor de ϕ_0 deducido del modelo Thomas-Fermi, las energías atómicas totales presentan un error de hasta el 33%, pero si se usan las densidades de carga Hartree-Fock en [2.12] para calcular ϕ_0 , ese error se reduce al 2% incluso para Z tan grandes como 84 (7). Si se supone que la región interna definida por r_{min} actúa como un pseudonúcleo con carga efectiva $Z-N_c$ (número de electrones de core), puede modificarse la fórmula [2.12] con el fin de obtener una estimación de la energía de los electrones en la región externa:

$$E_{val} = - \frac{12\pi}{7} (Z - N_c) \int_{r_{min}}^\infty g(r) r dr \quad [2.13]$$

Un dato experimental al que puede asociarse esta energía es la suma de los $(Z-N_c)$ primeros potenciales de ionización. Si se toma como N_c el valor integrado de las densidades de carga HF entre 0 y r_{min} , ese número no suele ser entero y la comparación ha de realizarse tomando la fracción apropiada de la suma de los valores tabulados (Politzer y Parr emplean una simple

TABLA 2.5

Partición de la función de distribución radial.

Atomo	r_{min}	N_c	$E_{val}^{(a)}$	$\sum_v P.I.^{(b)}$
Li	1.764	2.044	-0.113	0.189
C	0.621	2.131	-4.578	5.129
O	0.419	2.185	-14.58	14.97
F	0.356	2.200	-22.89	22.85
Na	2.860	10.215	-0.061	0.148
Si	1.348	10.325	-2.491	3.249
S	1.003	10.332	-7.694	9.090
Cl	0.889	10.334	-11.85	13.63
Ca	0.662	10.340	-29.69	31.26
Cr	0.501	10.358	-76.11	79.30

Energías y distancias en u.a. (a): Calculados mediante [2.10] (b): Valores experimentales (ref.3)

interpolación lineal de los datos experimentales). El acuerdo encontrado en esa comparación es bastante satisfactorio, como muestra la tabla 2.5, donde se incluye el valor de N_c obtenido mediante la integración de las densidades de carga. Si se utilizan diferentes valores de r como punto divisorio para llevar a cabo este análisis, se encuentra que la comparación entre E_{val} y los $(Z-N_c)$ potenciales de ionización solo resulta satisfactoria en el intervalo $(r_{min} - 0.01, r_{min} + 0.01)$ u.a. Esta conclusión parece apoyar el significado físico de r_{min} como verdadero "radio de core".

Con posterioridad, R.Boyd (8) extendió el anterior estudio a todos los átomos de la tabla periódica con $Z \leq 55$ encontrando exactamente el mismo comportamiento descrito. El acuerdo entre la energía de valencia para la zona con $r > r_{min}$ y la suma de los $(Z-N_c)$ potenciales de ionización de los electrones externos, es más que razonable. La calidad de esa concordancia, sorprendente si se piensa en la crudeza de las aproximaciones utilizadas,

sugiere la idea de separación real entre electrones de core y de valencia en un átomo.

En el capítulo 1 se vió que existe un parámetro muy importante en el modelo de pseudopotenciales: el valor de r hasta el cual se extiende la entidad que venimos denominando "core", r_c . El significado físico que pueda asociarse a r_c no será, obviamente, el de r_{min} discutido en este apartado, pues ambos valores de la distancia radial proceden de esquemas absolutamente diferentes. Sin embargo, a la vista del tipo de argumentos empleados, resultará de interés estudiar la relación entre ambos.

2.4 RADIOS DE CORE Y PSEUDOPOTENCIALES.

En el anterior capítulo se ha indicado que los pseudoorbitales no presentan ningún nodo en todo el dominio de r . En consecuencia, la información contenida en la función de distribución radial HF, $D_{HF}(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ no es la misma que en el formalismo de pseudopotenciales, $D_{ps}(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$. Como también se ha expuesto, existe cierta libertad en la construcción de pseudofunciones de onda, lo cual supone que habrá distintos tipos de pseudoorbitales y, por tanto, diferentes valores del parámetro r_c .

Sin embargo, la determinación de ese radio se realiza imponiendo ciertas condiciones con significado físico, lo que implica un sentido aproximadamente igual en casi todos los procedimientos de pseudopotenciales. El valor de r_c determina

la distancia hasta la cual las capas internas del átomo se sustituyen por un potencial efectivo que actúa sobre los electrones en la región $r \gg r_c$. En el formalismo expuesto en el capítulo 1, se obtienen valores de r_c que varían poco de un modelo concreto a otro. En el esquema de potenciales efectivos que se presentará en el capítulo 4, se establece r_c como el valor más interno de r para el que es posible reproducir con exactitud el verdadero orbital de valencia, de manera que el pseudoorbital resultante sea suave y sin nodos para todo r (en el apartado 4.4.2 se analizará en detalle el procedimiento seguido para fijar r_c). Puesto que esa distancia corresponde al punto en que ajustan exactamente el orbital y el pseudoorbital, será representada por r_{aj} .

El valor de r_{aj} suele estar muy próximo a la distancia del máximo exterior del orbital de valencia (ver figuras 1.1 y 1.2), lo que resulta una consecuencia de que en la zona de máxima amplitud de las funciones de valencia, los efectos del core son prácticamente nulos. Mención aparte merece el r_c en el esquema de Durand-Barthelat (11) que, como se vió, corresponde al punto en el que se cruzan el orbital externo de core y el orbital de valencia (figura 1.2). Estos valores resultan ser muy próximos a los r_{min} de Politzer-Farr, como puede apreciarse en la tabla 2.6, donde se muestran bajo la notación r_c (DB). En la misma tabla se presentan los r_{aj} de los pseudoorbitales que se construyen en este trabajo - $r(a_j)$ -, junto con los radios del máximo en el orbital de valencia - $r(max)$ - y los r_{min} de Politzer-Farr - $r(min)$ -. Dada la ℓ -dependencia de los pseudopotenciales, cada orbital $\chi_i(r)$ dará lugar a un valor

TABLA 2.6

Radio de core.

Atomo	$r(\min)^{(a)}$	$r(\max)^{(b)}$	$r(a_j)$	$r(DB)^{(c)}$
Li	1.76	3.10	2.58	1.49
Be	1.10	2.05	1.84	1.03
B	0.80	1.52	1.40	0.97
C	0.62	1.22	1.11	0.64
N	0.50	1.02	0.95	0.54
O	0.42	0.87	0.83	0.47
F	0.36	0.77	0.74	0.42
Ne	0.31	0.68	0.66	0.37
Na	2.86	4.91	3.48	1.64
Mg	2.07	2.96	2.61	1.42
Al	1.63	2.69	2.29	1.38
Si	1.35	2.18	1.93	1.18
P	1.15	1.85	1.71	1.04
S	1.00	1.62	1.52	0.93
Cl	0.89	1.44	1.37	0.84
Ar	0.80	1.30	1.29	0.77

Todas las distancias en u.a. (a): ref.6 ; (b): ref.10 ; (c): ref.11

diferente de r_{aj} ; se han reseñado en la tabla los correspondientes a $\ell=0$ para átomos de la primera fila y $\ell=1$ en los de la segunda.

Aunque r_{aj} y r_{\min} son muy diferentes, una representación gráfica de los valores obtenidos en nuestro modelo de potenciales efectivos frente a los de Politzer-Parr, muestra (figura 2.2) una excelente correlación lineal para las tres primeras filas del sistema periódico. Dada la fuerte correlación core-valencia en alcalinos y alcalinotérreos, que se discutirá en el apartado 2.6, el procedimiento de construcción de pseudoorbitales en Li, Be, Na y Mg es diferente al de los demás átomos. Análogamente, en K y Ca se supondrá un core [Ne], por lo que aparecen en la gráfica junto con los átomos de la segunda fila. Todas estas excepciones serán

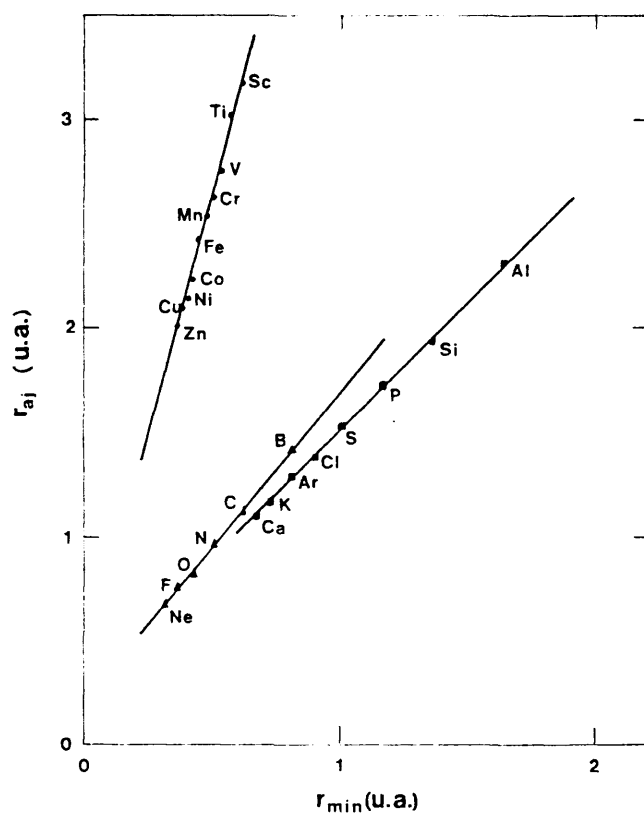


Figura 2.2 - Correlación entre el radio de ajuste en el modelo presentado en este trabajo, r_{aj} , y los radios de separación core/valencia de Politzer-Parr (ref. 6), r_{min} . r_{aj} es el punto a partir del cual el verdadero orbital de valencia y el pseudoorbital coinciden exactamente. Se muestran datos para las tres primeras filas del sistema periódico.

tratadas detenidamente al exponer la construcción de pseudoorbitales llevada a cabo en este trabajo (apartado 4.4.1).

Los coeficientes de correlación encontrados son, por filas, 0.9995, 0.9994 y 0.9949. Más aun, dentro del amplio grupo de pseudoorbitales construidos dentro del esquema LDF, donde se imponen condiciones con criterios de aplicación en problemas de estado sólido, Zunger (9) ha encontrado una correlación análoga entre tales r_c y los r_{min} de Politzer-Parr.

Considerando los distintos significados inherentes a los valores de r que estamos discutiendo, cabe inferir de esa correlación que las transformaciones realizadas para construir pseudoorbitales guardan una estrecha conexión con la separación core/valencia, entendida ésta como una aproximación con sentido físico. Una demostración de esa interpretación podría ser la comparación entre las energías de valencia calculadas en el pseudoátomo y la suma de los n_v primeros potenciales de ionización. Esa comparación se muestra en la tabla 2.7 para los mismos átomos de la tabla 2.5. Se observa una semejanza suficiente como para concluir que, en efecto, el esquema de potenciales efectivos conserva el mismo significado físico que Politzer y Parr deducían a partir de la consideración de r_{min} como punto de separación real en regiones de core y de valencia.

TABLA 2.7

Energías de valencia en el pseudoátomo.

Atomo	E(val) ^(a)	F.I. ^(b)
Li	-.1965	.1981
C	-5.304	5.439
O	-15.64	15.92
F	-23.84	24.21
Na	-.1823	.1889
Si	-3.670	3.790
S	-9.926	10.16
Cl	-14.70	15.02
Ca	-36.29	36.89
Cr	-9.975	10.67

Todos los datos en u.a. (a): Cálculos con pot.efectivo; (b): datos experimentales (ref.3)

2.5 REGIONES DE CORE EN MOLECULAS

Se ha venido repitiendo anteriormente que la suposición fundamental de los modelos de pseudopotenciales es que los cores se comportan, en palabras de Farr (12), como "entidades básicas y transferibles". Junto con los diferentes argumentos en apoyo de esa idea que se dan en esta memoria, no cabe duda que la prueba más convincente será la comparación de resultados moleculares obtenidos con todos los electrones y los limitados al espacio de valencia. Esa comparación se llevará a cabo en el capítulo 5, donde la transferibilidad de los cores quedará sobradamente confirmada.

Sin embargo, conviene contemplar en este punto algunos argumentos ajenos a la teoría de pseudopotenciales, en favor de la separación core/valencia. En primer lugar, señalemos que un análisis de la densidad electrónica molecular en términos de dos grupos de cargas en la molécula (13), uno para representar

TABLA 2.8

Cargas electrónicas y sus posiciones
calculadas con los OM de core.

AB	q(A)	-z(A)	q(B)	z(B)
Li ₂	2.000	2.534 (2.526)	2.000	2.534 (2.526)
Be ₂	2.000	1.894 (1.890)	2.000	1.894 (1.890)
C ₂	2.000	1.175 (1.174)	2.000	1.175 (1.174)
F ₂	2.000	1.340 (1.340)	2.000	1.340 (1.340)
LiH	1.999	0.755 (0.754)	0.001	-0.056 (2.261)
FH	2.000	0.173 (0.173)	0.000	-0.169 (1.560)
LiF	1.994	2.136 (2.138)	0.006	0.708 (0.713)
CO	2.000	1.217 (1.218)	2.000	0.913 (0.914)

Distancias en u.a. Coordenadas nucleares entre paréntesis (ref.13)

a los electrones de valencia y el otro para los de core, revela que éstos se encuentran prácticamente sobre los núcleos y su valor es aproximadamente el mismo que en el átomo. Los datos para algunas moléculas mostrados en la tabla 2.8 ponen de manifiesto el carácter inerte del core atómico en moléculas, como se comprueba observando las posiciones de las cargas de core que coinciden, casi exactamente, con las coordenadas nucleares.

En segundo lugar, puede llevarse a cabo una discusión similar a la de Politzer-Parr en átomos, aplicada ahora a la densidad electrónica molecular. El mismo Politzer (14) procedió a calcular $r^2\rho(r)$ en una serie de moléculas lineales para las que existen funciones de onda de gran calidad (15). Puesto que la densidad electrónica no tiene ahora la simetría esférica propia del átomo, Politzer calculó $r^2\rho(r)$ a lo largo de tres direcciones diferentes con origen en cada núcleo, una perpendicular al eje de enlace y dos alineadas con el mismo.

pero en sentidos opuestos. Igual que en el caso atómico, se encuentran varios mínimos en las tres direcciones, cuyo punto más interno coincide prácticamente con los valores de r_{min} determinados por Foltz-Parr en átomos. En la figura 2.3 se ilustran los valores de r para esos mínimos en cuatro de las moléculas estudiadas, incluyéndose también los r_{min} de cada átomo. Incluso a lo largo del enlace, se conservan los valores atómicos, aunque con ligeras modificaciones debido al solapamiento entre átomos contiguos.

Los valores de r_{min} moleculares facilitan, además, información sobre las características de cada enlace. Así, por ejemplo, en moléculas donde el carbono presenta triple enlace, el mínimo en $r^{12}(r)$ aparece en 0.52-0.56 u.a., mientras que en enlaces simples, ese valor oscila en el intervalo 0.58-0.62 (en el átomo de carbono, $r_{min} = 0.62$ u.a.). Por otro lado, se observa que en todos los casos aparece un ligero desplazamiento de los electrones de valencia hacia el eje de enlace, lo que, junto con la disminución de r_{min} en la dirección internuclear, provoca una cierta expansión en la perpendicular al enlace. En conjunto, esta distorsión de la distribución de carga disminuye a medida que los átomos corresponden a columnas más a la derecha de la tabla periódica, lo que resulta estar en perfecto acuerdo con las tendencias en sus polarizabilidades (14).

Si junto con los criterios basados en la densidad electrónica, se atiende al valor de las energías orbitales moleculares, se observa que los OM de core presentan prácticamente las mismas energías que los correspondientes OA de core. Esto puede apreciarse en la tabla 2.9, donde se

$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & .42 & & .66 & & .42 & \\ \text{---} & .41 & \text{--- O ---} & .42 & \text{---} & .54 & \text{--- C ---} & .54 & \text{---} & .41 & \text{--- O ---} & .41 & \text{---} \end{array} $	CO ₂
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & .99 & & .66 & & .42 & \\ & .16 & & & & & \\ \text{---} & 1.02 & \text{--- S ---} & .16 & \text{---} & .17 & \text{---} & .95 & \text{---} & .56 & \text{--- C ---} & .54 & \text{---} & .42 & \text{--- O ---} & .40 & \text{---} \end{array} $	SCO
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & .35 & & .64 & & .51 & \\ \text{---} & .36 & \text{--- F ---} & .38 & \text{---} & .59 & \text{--- C ---} & .54 & \text{---} & .49 & \text{--- N ---} & .47 & \text{---} \end{array} $	FCN
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \\ & .88 & & .64 & & .51 & \\ & .15 & & & & & \\ \text{---} & .93 & \text{--- Cl ---} & .15 & \text{---} & .89 & \text{---} & .59 & \text{--- C ---} & .53 & \text{---} & .48 & \text{--- N ---} & .47 & \text{---} \end{array} $	ClCN

C - .62 N - .50 O - .42 F - .36

S - .16, 1.00 Cl - .15, .89

Figura 2.3 - Valores de r correspondientes a los mínimos en la función de distribución radial en algunas moléculas triatómicas lineales. Se muestran datos en las direcciones perpendicular y alineada con el eje de enlace. En la parte inferior se indican los correspondientes valores atómicos. Datos tomados de ref. 7.

TABLA 2.9

Energías orbitales de core.

ORBITALES MOLECULARES ^(a)								
Mol.	1s	2s	3s	4s	1n	5s	6s	2n
FLi	26.108	2.4360						
CO	20.664	11.360						
CO ₂	20.642	11.447						
FNa	40.466	26.063	2.7872	1.5131	1.5107			
SiO	68.803	20.524	6.1539	4.2559	4.2551			
ClLi	104.72	10.450	7.9166	2.4762	7.9164			
SCO	91.996	20.657	11.441	8.9990	6.6777	6.6805		
FK	133.49	26.033	14.450	11.480	11.480	1.7108	1.3047	.92113

ORBITALES ATOMICOS ^(b)					
Atomo	1s	2s	2p	3s	3p
Li	2.4777				
C	11.326				
O	20.669				
F	26.383				
Na	40.478	2.7970	1.5181		
Si	68.812	6.1566	4.2561		
S	92.005	9.0045	6.6827		
Cl	104.88	10.608	8.0725		
K	133.53	14.490	11.520	1.7488	.95441

Todas las energías en u.a. a. Valores OM: ref.15. b. Valores OA: ref.2

realiza la comparación entre ambas energías orbitales en algunas moléculas para las existen funciones de onda de gran precisión (15).

De la amplia gama de aproximaciones introducidas para simplificar el tratamiento mecanocuántico de sistemas moleculares, puede afirmarse, en suma, que la separación core/valencia es una de las mejor establecidas y apoyadas por los datos disponibles. Con todo, conviene no olvidar que, como cualquier aproximación, tiene unos límites de aplicabilidad y

que existirán situaciones en las que se cumplirá con menor precisión.

Dado que en esta memoria se presenta un modelo de cálculo que incluye la separación core/valencia como suposición fundamental, la discusión de efectos tales como correlación entre electrones de core y de valencia o polarización del core, se realizará únicamente en su aspecto de limitación a la separación. Analizamos a continuación tales efectos y su relación con la teoría de pseudopotenciales.

2.6 CORRELACION CORE/VALENCIA. POLARIZACION DE CORE.

Al nivel de precisión de la mayoría de los tratamientos usuales quimicocuánticos, la correlación electrónica puede ignorarse sin que la información obtenida implique grandes errores. Sin embargo, existen situaciones en las que los efectos de correlación cobran especial importancia y han de ser tratados de alguna manera en cualquier descripción teórica.

En el procedimiento de cálculo que nos ocupa, tan solo se tratan explícitamente los electrones de valencia, con lo que la correlación interelectrónica en tales capas podrá describirse mediante un modelo de interacción de configuraciones (IC) aplicado a la función de onda molecular de valencia. Por el contrario, la correlación entre los electrones de core y de valencia, por la propia esencia del esquema de pseudopotenciales, no puede describirse de esa forma y en casos donde sea importante, tendrá que ser tratada mediante algún

procedimiento especial. Se discute en este apartado la naturaleza de esa correlación y algunas formas aproximadas de tenerla en cuenta.

O.Sinanoglu (16) fue uno de los primeros en abordar el problema de la correlación entre diferentes tipos de electrones en un átomo. Para un elemento de la primera fila, con configuración $1s^2 2s^2 2p^n$, la energía de correlación total puede escribirse como:

$$E_{corr} = \mathcal{E}[1s^2] + \mathcal{E}[1s^2 \rightarrow 2s^2] + \mathcal{E}[2s^2] + \mathcal{E}[1s^2 2s^2 \rightarrow 2p^n] + \mathcal{E}[2p^n] \quad [2.14]$$

donde, por ejemplo, el término $\mathcal{E}[1s^2 2s^2 \rightarrow 2p^n]$ representa la energía de correlación entre un "core" $1s^2 2s^2$ y los n electrones de valencia. Sinanoglu calculó en detalle los cambios de cada una de esas contribuciones al pasar de un átomo a otro en una misma fila del sistema periódico (16). Por ejemplo, el término $\mathcal{E}[1s^2]$ cambia en 0.047 ev. al pasar del core del berilio al ion Be^{2+} ; tan pequeña variación permite concluir que ese core es transferible y despreciar los efectos de correlación. El mismo análisis aplicado a un core supuesto como $1s^2 2s^2$, revela que ahora la transferibilidad se ve impedida por la mayor contribución de la correlación entre electrones con número cuántico principal igual a 2.

En átomos de la segunda fila, esos efectos son más acusados y la energía de correlación total E_{corr} es, en promedio, del orden de 0.1 ev., si bien los diferentes términos del tipo [2.14] varían de forma desigual. En dos artículos ya clásicos sobre polarizabilidades atómicas, W.Meyer y colaboradores (17,18) establecieron las contribuciones de la correlación

electrónica a los valores calculados de las polarizabilidades, separando, por un lado la correlación interelectrónica de valencia y, por otro, la correlación intercapas (core/valencia). Esas contribuciones se muestran en la tabla 2.10; mientras que la correlación de valencia supone entre un 2 y un 7% de la polarizabilidad atómica en casos con más de un electrón de valencia, la correlación intercapas contribuye con valores superiores, que pueden llegar hasta un máximo del 31% en el potasio, si bien disminuye progresivamente, siendo prácticamente cero en los átomos S-Ar.

Ambos efectos de correlación son también responsables de una ligera modificación del valor medio del "tamaño" de la capa de valencia, $\langle r^2 \rangle_{val}$. En uno de los artículos citados (18) se calcula el efecto de las dos correlaciones sobre la cantidad $\bar{r} = \langle r^2 \rangle_{val}^{1/2}$, encontrándose exactamente el mismo comportamiento que en el caso de las polarizabilidades, con la diferencia de que ahora la influencia de la correlación es cuantitativamente más reducida (1% en promedio, con un máximo del 3% en Na y Mg). La correlación induce una contracción en el radio de valencia a excepción de los átomos S-Ar, donde \bar{r} experimenta una ligerísima expansión (alrededor de un 0.3%).

TABLA 2.10

% contribución de la correlación electrónica
a las polarizabilidades atómicas calculadas.

correlación	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
valencia	0.0	7.4	8.9	5.5	2.9	2.2	3.6	3.8	0.0	5.1
intercapas	14.4	12.9	10.8	6.5	3.5	0.0	0.0	0.0	31.2	17.3

El análisis de esos resultados lleva a concluir que existen esencialmente dos efectos distintos:

(i) En los átomos de la parte izquierda de la tabla periódica existen orbitales p vacantes y energéticamente próximos a los ocupados tipo s. Los dos electrones s tenderán a situarse alejados mutuamente en diferentes "lados" del núcleo, con lo que habrá que suponer que existirá cierta mezcla de orbitales p. Esa situación, además, disminuirá el apantallamiento del potencial nuclear y, en consecuencia, se inducirá una ligera contracción de la capa de valencia. Este efecto se hará menos importante a medida que los orbitales p disponibles se reducen, es decir, será menor hacia la derecha de la tabla.

(ii) Por otro lado, la mutua repulsión electrónica implica que mientras unos se acercan al núcleo, otros deben alejarse, lo que se conseguirá mediante configuraciones en las que se mezclen orbitales más difusos. Este efecto, al contrario que (i) es más acusado a medida que la capa de valencia se llena, es decir, hacia la derecha de la tabla.

De los efectos de correlación intercapas, el más importante es del tipo (i) y se conoce como polarización de core. Esta polarización será más importante cuanto mayor sea el core (más polarizable) y cuanto menor el número de electrones de valencia (alcalinos y alcalinotérreos).

En efecto, los resultados de cálculos HF en dímeros alcalinos muestran la contracción citada. Así, tras tener en cuenta correcciones relativistas, se obtienen distancias de enlace teóricas más largas que las experimentales en valores significativos: 0.2 Å en Na₂, 0.3 en K₂, 0.4 en Rb₂ y 0.5 en Cs₂.

(19). La inclusión de la correlación core/valencia en cálculos moleculares IC incluyendo excitaciones simples y dobles, consigue eliminar gran parte de esas deficiencias. Los valores corregidos de r_e difieren de los experimentales en (19): 0.01 Å (Na_2 y K_2), 0.17 Å (Rb_2) y 0.26 Å (Cs_2); los errores que persisten requieren un cuidadoso análisis en términos de efectos relativistas en técnicas de cálculo IC.

La presencia de electrones d introduce algunas peculiaridades en la correlación core/valencia. Un análisis de la correlación total en elementos de la primera serie de transición (20) muestra que el efecto más importante es el que tiene lugar entre los electrones de valencia 3d y 4s. Un tratamiento IC en estos metales, tanto en la configuración fundamental $s^2 d^n$, como en las dos excitadas $s d^{n+1}$ y d^{n+2} , consigue dar cuenta de la mayor parte de la correlación electrónica de valencia. No obstante, persiste un error de 0.2 ev. en Sc-Cr y de 0.5 ev. en Mn-Cu, que puede interpretarse en términos de correlación con los electrones de core.

La inclusión de efectos relativistas en el estudio de esa correlación (20), aumenta esos errores, pues tales efectos rebajan la energía correspondiente a la configuración $s^2 d^n$. Así pues, puede pensarse en una apreciable contribución core/valencia a la correlación total en estos metales.

La contribución más importante del core es la debida a sus electrones externos: los orbitales 3s, 3p y 3d ocupan regiones del espacio muy próximas y, por tanto, los cambios en la ocupación del 3d inducirán un efecto de correlación en los orbitales cercanos. De análoga manera, a medida que los

orbitales d se van llenando, el efecto es menor, pues existen menos disponibles para correlacionar. En este tipo de correlación, las configuraciones $s^2 d^n$ se ven favorecidas.

También puede hablarse aquí de un efecto de polarización en los orbitales $3s$ y $3p$ debido a la distribución de carga asimétrica de los electrones $3d$. Obviamente, tal situación se hará más simétrica según se van llenando los orbitales d , con lo que el efecto de polarización será más acusado hacia la parte izquierda de la serie de transición.

Sin embargo, hay un efecto que compite con los anteriores: a medida que aumenta el número de electrones $3d$, la mayor interacción con los $(3s, 3p)$ provoca una disminución en la energía de excitación $s^2 d^n \rightarrow sd^{n+1}$. En consecuencia, esta correlación favorece las configuraciones sd^{n+1} y d^{n+2} en contraposición a los efectos anteriores. Según un análisis detallado de los datos disponibles (21), el balance parece ser favorable al último efecto, pues la correlación core/valencia total aumenta desde el Sc hasta el Cu. No obstante, el error promedio de esta correlación es del mismo orden que la magnitud de los efectos relativistas. En las restantes filas del sistema periódico, aún no existe un estudio preciso de la correlación electrónica.

Una forma implícita de tener en cuenta la correlación core/valencia en la generación de un pseudopotencial, es partir de una configuración electrónica del átomo en la cual los efectos en cuestión sean mínimos. Por ejemplo, para obtener los potenciales efectivos del electrón de valencia en el sodio, puede considerarse como capa de core únicamente $[1s^2]$; para

potasio o calcio, puede partirse de un core [Ne], etc.. De esta forma, la mayor parte de la correlación core/valencia que tiene lugar entre electrones en orbitales próximos, se transfiere a la "capa de valencia", eliminando así la polarización de core. El pseudopotencial así generado, describe el efecto de un core menor sobre un mayor número de electrones de valencia: como se ha discutido arriba, la presencia de más y más electrones en torno al core, elimina gradualmente el efecto de polarización.

Desgraciadamente, tal procedimiento comporta dos serios inconvenientes. Por un lado, la inclusión en la zona de valencia de un considerable número de electrones, destruye el objetivo esencial del modelo de pseudopotenciales: el tratamiento de un reducido número de electrones en una molécula. En un dímero como K_2 existe una notable diferencia entre considerar solamente 2 electrones de valencia o tratar 18 si se supone un core [Ne]. Por otro lado, es difícil mantener un control conceptual sobre las diferentes fuentes de correlación al trabajar con ese tipo de tratamientos implícitos.

2.7 POTENCIALES DE POLARIZACION.

Resulta más satisfactorio un tratamiento explícito de la polarización de core. Ello requiere modificar el pseudopotencial, incluyendo un término adicional que puede denominarse potencial de polarización. Ya en 1957, D.R.Hartree (22) dedujo una expresión sencilla para ese potencial a grandes

distancias del core:

$$V_{pol}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} - \frac{\alpha_d}{2r^4} \quad [2.15]$$

donde α_d es la polarizabilidad dipolar del core. Para distancias cortas, existe una expresión empírica desde 1947 (23):

$$V_{pol}(r) \underset{r \rightarrow 0}{=} - \frac{\alpha_d}{2} \frac{1}{(r^2 + a^2)^2} \quad [2.16]$$

de la que [2.15] es un caso particular cuando el radio del core supuesto esférico, a , se hace cero.

Una generalización de [2.15] en forma de desarrollo multipolar ha sido propuesta más recientemente (24):

$$V_{pol}(r) = - \frac{1}{2} \sum_{\ell} \frac{\alpha_{\ell}}{r^{2\ell+2}} \quad [2.17]$$

donde α_{ℓ} es la polarizabilidad 2ℓ -polar de core. Un potencial empírico del tipo:

$$V_{pol}(r) = - \frac{\alpha_d}{2r^4} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{f}\right)^6 \right] \quad [2.18]$$

con un parámetro ajustable, f , reproduce en un amplio rango de distancias, los valores de niveles energéticos en las series isoelectrónicas de Be, B y C con gran precisión (25).

Existen en la literatura varios potenciales de polarización de core semiempíricos (26). Uno de los más precisos es el debido a H. Freuss et al. (27), desarrollado dentro de una formulación completa de pseudopotenciales semiempíricos:

$$V_{pol}^{\mu}(r) = - \frac{1}{2} \left[\alpha_d^{\mu} \vec{E}_{\mu}(Z_c) \cdot \vec{E}_{\mu}(Z_c) \right] f\left(\frac{r}{f}\right) \quad [2.19]$$

donde \vec{E}_{μ} es el campo eléctrico en el core μ debido a los

electrones de valencia y a los otros cores de la molécula, ν , con cargas Z_ν' y β es un parámetro de corte de la distancia radial. El principal inconveniente práctico de este tipo de potenciales de polarización es que la polarizabilidad dipolar del core no siempre se conoce con suficiente precisión. Desde un punto de vista metodológico, cabe aplicar a estos modelos las mismas críticas que usualmente se esgrimen contra los métodos semiempíricos.

Un esquema riguroso para estudiar la polarización de core, debe partir de la consideración de que los orbitales de core, "congelados" en el procedimiento de pseudopotenciales, se ven alterados por el campo de los electrones de valencia. Esa alteración es especialmente importante en casos con un número reducido de electrones de valencia que, en consecuencia, no pueden distribuirse con simetría esférica en torno al core. Como se ha visto anteriormente, un caso extremo de esa situación (correlación core/valencia más acentuada) es el de los alcalinos.

Es necesario, pues, trabajar con orbitales polarizados de core, que se emplearán para construir potenciales de polarización adecuados. Los esquemas de cálculo actuales en esta línea, utilizan, casi exclusivamente, el método de perturbaciones para llevar a cabo el estudio. Así, McEachran y Cohen (28) suponen que esa alteración es lo suficientemente pequeña como para ser tratada por perturbaciones al primer orden, de forma que cada orbital de core se expresa como:

$$\phi_\mu(\vec{r}_\mu, \vec{r}) = \phi_\mu^0(\vec{r}_\mu) + \phi'_\mu(\vec{r}_\mu, \vec{r}) \quad [2.20]$$

donde $\phi_{\mu}^0(\vec{r}_{\mu})$ es el orbital de core HF usual y contiene la corrección de polarización al primer orden que depende de las coordenadas del electrón de valencia, \vec{r}_v . Un desarrollo multipolar de $r_{\mu v}^{-1}$ y ϕ_{μ}' conduce a un potencial de polarización (28):

$$V_{\text{pol}}(r_v) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \phi_{\mu}' | r_{\mu v}^{-1} | \phi_{\mu}^0 \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} V_{\text{pol}}^l(r_v) \quad [2.21]$$

que se comporta asintóticamente como [2.17], es decir:

$$V_{\text{pol}}^l(r_v) \sim - \frac{\alpha_l}{2r_v^{2l+2}} \quad [2.22]$$

siendo α_l la polarizabilidad 2i-polar de core que, en la definición de Dalgarno (29), vale:

$$\alpha_l = -2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \langle \phi_{\mu}' | r_{\mu}^l P_l(\cos \theta_{\mu}) | \phi_{\mu}^0 \rangle \quad [2.23]$$

La principal contribución es, con mucho, la dipolar ($i=1$) con lo que pueden despreciarse los términos multipolares en [2.23] y, por tanto:

$$V_{\text{pol}}(r_v) = V_{\text{pol}}^1(r_v) \quad [2.24]$$

Cálculos llevados a cabo con este potencial de polarización para un gran número de estados en Na, Mg⁺, Al²⁺ y Cl⁶⁺, muestran un alto grado de precisión al reproducir datos experimentales (28).

Puede citarse también el trabajo de Jeung y col. (30) relativo al estudio de la polarización de core en dímeros alcalinos. En este esquema, se consideran perturbaciones al segundo orden y se hace uso de un operador que incluye el efecto de los electrones de valencia y de los demás núcleos

sobre el core considerado. Aunque este formalismo da lugar a resultados de gran precisión en dímeros alcalinos, su uso es demasiado complejo y muy difícil de incorporar en un tratamiento molecular. Existen varios esquemas perturbativos análogos con diferentes grados de complejidad (31).

En resumen, puede afirmarse que los tratamientos de la correlación core/valencia existentes, no son apropiados para su inclusión en el formalismo de pseudopotenciales, por dos razones. En primer lugar, la gran virtud de los potenciales efectivos es que permiten una gran simplificación en los métodos de estudio de sistemas con gran número de electrones. Frente a otras fuentes de error presentes en la mayoría de los procedimientos quimicocuánticos, la polarización de core es una corrección lo suficientemente pequeña como para no justificar una significativa complicación del modelo empleado.

En segundo lugar, aquellas moléculas en que los efectos de correlación core/valencia cobran especial importancia, no son más que una excepción dentro de la amplia gama de sistemas moleculares a los que puede aplicarse el método de pseudopotenciales sin modificar.

Con todo, conviene destacar un detalle significativo: la práctica totalidad del trabajo teórico concerniente a la polarización de core, ha sido realizada en los últimos seis años, limitándose solamente a dímeros alcalinos. Parece razonable, por tanto, esperar que en un futuro próximo se disponga de un esquema de polarización de core compatible con los modelos actuales de potenciales efectivos, sin que su utilización suponga complicaciones excesivas.

REFERENCIAS

- 1 - V.Bonifacic y S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 60,2779 (1974)
- 2 - E.Clementi, "Tables of Atomic Functions", IBM Co., San Jose, CA, 1965
- 3 - C.E.Moore, Nat.Std.Ref.Data, Nat.Bur.Stand., 24 (1970)
- 4 - C.Froese Fischer, Comp.Phys.Comm., 1,151 (1969); 4,107 (1972); 7,236 (1974)
- 5 - H.Weinstein, P.Politzer y S.Srebenik, Theor.Chim.Acta, 38,159 (1975)
- 6 - P.Politzer y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 64,4634 (1976)
- 7 - P.Politzer y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 61,4258 (1974)
- 8 - R.J.Boyd, J.Chem.Phys., 66,356 (1977)
- 9 - A.Zunger, J.Chem.Phys., 74,4209 (1981)
- 10 - J.F.Desclaux, At.Data Nuc.Data Tables, 12,311 (1975)
- 11 - P.Durand y J.C.Barthelat, Theor.Chim.Acta, 38,283 (1975)
- 12 - R.G.Parr, Proc.Nat.Acad.Sci.USA, 72,763 (1975)
- 13 - A.Julg y M.Fernandez Nunez, An.Quim., 77,214 (1981)
- 14 - P.Politzer, J.Reuther y G.T.Kasten, J.Chem.Phys., 67,2385 (1977)
- 15 - A.D.McLean y M.Yoshimine, "Tables of Linear Molecule Wavefunctions", IBM Co., San Jose, CA, 1967.
- 16 - O.Sinanoglu y D.F.Tuan, J.Chem.Phys., 41,2677 (1964); V.McKoy y O.Sinanoglu, J.Chem.Phys., 41,2689 (1964)
- 17 - H.J.Werner y W.Meyer, Phys.Rev.A, 13,13 (1976)
- 18 - E.A.Reinsch y W.Meyer, Phys.Rev.A, 14,915 (1976)
- 19 - H.Partridge, C.W.Bauschlicher, S.P.Walch y B.Liu, J.Chem.Phys., 79,1866 (1983)
- 20 - B.H.Botch, T.H.Dunning y J.F.Harrison, J.Chem.Phys., 75,3466 (1981)
- 21 - M.Guse, N.S.Ostlund y G.D.Blyholder, Chem.Phys.Lett., 61,526 (1979)

- 22 - D.R.Hartree, "The calculation of Atomic Structure"
J.Wiley&sons, New York, 1957, p.162
- 23 - D.R.Bates, Proc.Roy.Soc.London, 188,350 (1947)
- 24 - M.Cohen y R.P.McEachran, Adv.At.Mol.Phys.,16,1 (1980)
- 25 - R.P.McEachran y M.Cohen, J.Quant.Spectr.Radiat.
Transfer, 27,111 (1982)
- 26 - J.N.Bardsley, Chem.Phys.Lett., 7,517 (1970); C.Bottcher
y A.Dalgarno, Proc.Roy.Soc.London, A340,187 (1974);
D.W.Norcross, Phys.Rev.Lett., 32,192 (1974)
- 27 - H.Preuss, P.Fuentealba, H.Stoll y L.von Szentpaly,
Chem.Phys.Lett., 89,418 (1982); 93,555 (1983);
J.Mol.Struct., 93,213 (1983); Int.J.Quantum Chem.,
26,725 (1984)
- 28 - R.P.McEachran y M.Cohen, J.Phys.B, 16,3125 (1983)
- 29 - A.Dalgarno, Adv.Phys., 11,281 (1962)
- 30 - G.H.Jeung, J.P.Malrieu y J.P.Daudey, J.Chem.Phys.,
77,3571 (1982)
- 31 - B.Laskowski y J.R.Stallcop, J.Chem.Phys., 74,4883
(1981); W.J.Stevens, A.M.Karo y J.P.Hiskes,
J.Chem.Phys., 74,3989 (1981)

CAPITULO 3

EFFECTOS RELATIVISTAS

EN ATOMOS Y MOLECULAS

3.1 TRATAMIENTO DEL ATOMO RELATIVISTA.

Puesto que la generación de potenciales efectivos relativistas implica el manejo del formalismo atómico relativista, así como el uso de su terminología, es conveniente realizar una presentación somera del tema. Una detenida exposición de la teoría relativista de átomos y moléculas, puede encontrarse en revisiones recientes (1), textos generales de Mecánica Cuántica (2,3) o en la monografía de Pyykkö (4).

Una formulación relativista de la teoría del átomo exige un modelo que presente invariancia bajo transformaciones de Lorentz del sistema de referencia. La evolución del sistema en estudio debe describirse por medio de una ecuación de onda que, además de las propiedades de invariancia adecuadas, debe cumplir las exigencias de la Mecánica Cuántica, en concreto, el principio de correspondencia y reducirse al tratamiento de Pauli-Schrödinger en el límite no relativista. La ecuación que satisface esas condiciones fue propuesta por P.A.M. Dirac en un fundamental artículo de la Física de este siglo, aparecido en dos partes en 1928 (5). Se exponen a continuación las características más importantes de esa ecuación.

La energía de un electrón con masa en reposo m y momento lineal $\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}$, en ausencia de campos externos, está determinada por:

$$E^2 = p_x^2 c^2 + p_y^2 c^2 + p_z^2 c^2 + m^2 c^4 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4 \quad [3.1]$$

Con objeto de construir el hamiltoniano correspondiente,

con el requerimiento relativista de ser lineal en los términos de momento y masa, Dirac escribió la energía [3.1] en una forma modificada:

$$E = \alpha_x p_x c + \alpha_y p_y c + \alpha_z p_z c + \beta m c^2 = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 \quad [3.2]$$

Los coeficientes introducidos en esta expresión deben venir determinados por la condición de que el cuadrado de [3.2] sea [3.1], es decir, ha de cumplirse que:

$$\begin{aligned} \alpha_x^2 &= \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1 \\ \alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x &= \alpha_x \alpha_z + \alpha_z \alpha_x = \alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y = 0 \\ \alpha_x \beta + \beta \alpha_x &= \alpha_y \beta + \beta \alpha_y = \alpha_z \beta + \beta \alpha_z = 0 \end{aligned} \quad [3.3]$$

o, dicho de otro modo, los cuatro coeficientes deben tener cuadrado unidad y anticommutar. La función de onda que satisfaga la ecuación con las propiedades indicadas, debe ser función de las variables de posición y de spin; si se asocia el operador $i\hbar \partial / \partial t$ a la energía, la ecuación de onda tendrá la forma general:

$$\hat{H}_D \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad [3.4]$$

donde, considerando [3.2], el hamiltoniano debe escribirse como:

$$\hat{H}_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 \quad [3.5]$$

$\vec{\alpha}$ y β simbolizan operadores que actúan sobre las variables de spin y que, bajo las condiciones [3.3], pueden representarse como matrices 4×4 , relacionadas con las conocidas matrices de Pauli de su teoría del spin electrónico:

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad [3.6]$$

de manera que puede escribirse:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_i \\ \alpha_i & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad i = x, y, z \quad ; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad [3.7]$$

siendo I la matriz unidad 2×2 (para un análisis moderno de la deducción de las matrices $\vec{\alpha}$ y β , puede consultarse la referencia 6).

\hat{H}_D es el hamiltoniano de Dirac que, tras aplicación de la regla de asociación del operador $-i\hbar \partial / \partial q_i$ ($q_i = x, y, z$) al momento lineal, tiene la forma explícita:

$$\hat{H}_D = -i\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} + \beta mc^2 = -i\hbar c \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 \quad [3.8]$$

y que, debido a la naturaleza matricial de β y de los componentes del vector $\vec{\alpha}$, es un operador 4×4 .

La función de onda debe ser, por tanto, un vector columna que se puede representar como:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad [3.9]$$

y su conjugado será:

$$\Psi^+ = (\psi_1^* \psi_2^* \psi_3^* \psi_4^*) \quad [3.10]$$

Para tratar la ecuación de onda [3.4] con \hat{H}_D dado por [3.8], de forma análoga a la no relativista independiente del tiempo, deberá sustituirse por una ecuación de valores propios:

$$(c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2) \Psi = E \Psi \quad [3.11]$$

Si se representa la matriz $\vec{\alpha}$ por medio de sus componentes de Pauli [3.6], esta ecuación admite una expresión:

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\Psi}_1 \\ \bar{\Psi}_2 \end{bmatrix} = \epsilon \begin{bmatrix} \bar{\Psi}_1 \\ \bar{\Psi}_2 \end{bmatrix} \quad [3.12]$$

donde se ha empleado la notación:

$$\bar{\Psi} = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} ; \quad \bar{\Psi}_2 = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad [3.13]$$

El hamiltoniano de Dirac [3.5] corresponde a una partícula libre. En el caso más importante en que la partícula está sometida a la acción de un potencial central $V(r)$, se tendrá:

$$\hat{H}_D = c\vec{\alpha}\cdot\vec{p} + \beta mc^2 + V(r) \quad [3.14]$$

con lo que la ecuación de valores propios [3.12] tomará la forma:

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\Psi}_1 \\ \bar{\Psi}_2 \end{bmatrix} = (\epsilon - V(r)) \begin{bmatrix} \bar{\Psi}_1 \\ \bar{\Psi}_2 \end{bmatrix} \quad [3.15]$$

Para comprender la naturaleza del hamiltoniano relativista de Dirac, habrá que desarrollar las ecuaciones [3.15]. Restando la energía mc^2 y realizando la sustitución $\epsilon - mc^2 = \epsilon'$, puede escribirse esa expresión como:

$$\left. \begin{aligned} [\epsilon' - V(r)] \bar{\Psi}_1 - c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \bar{\Psi}_2 &= 0 \\ [\epsilon' + 2mc^2 - V(r)] \bar{\Psi}_2 - c\vec{\sigma}\cdot\vec{p} \bar{\Psi}_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad [3.16]$$

Puesto que ϵ' y $V(r)$ son despreciables frente a mc^2 , puede suponerse que:

$$\left(1 + \frac{\epsilon' - V(r)}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\epsilon' - V(r)}{2mc^2} \quad [3.17]$$

con lo que, despejando en la segunda ecuación, sustituyendo en la primera e introduciendo la aproximación [3.17], se

obtiene:

$$\mathcal{E}' \Psi_1 = \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \left[1 - \frac{\mathcal{E}' - V(r)}{2mc^2} \right] (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \Psi_1 + V(r) \Psi_1 \quad [3.18]$$

Por la definición de las matrices de Pauli que componen $\vec{\sigma}$, es fácil comprobar que se cumple:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i \vec{\sigma} \cdot [\vec{a} \wedge \vec{b}] \quad [3.19]$$

además $\vec{p} V(r) = V(r) \vec{p} - i \hbar \vec{\nabla} V(r)$, por lo que, tras aplicación de [3.19], se tiene que:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = \vec{p}^2 \\ [\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} V(r)](\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = [\vec{\nabla} V(r)] \cdot \vec{p} + i \vec{\sigma} \cdot [(\vec{\nabla} V(r)) \wedge \vec{p}] \quad [3.20]$$

La ecuación [3.18] puede, así, expresarse como:

$$\mathcal{E}' \Psi_1 = \left[\left(1 - \frac{\mathcal{E}' - V(r)}{2mc^2} \right) \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \right] \Psi_1 + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \left\{ [\vec{\nabla} V(r)] \cdot (\vec{\nabla} \Psi_1) + \vec{\sigma} \cdot [(\vec{\nabla} V) \wedge \vec{p}] \Psi_1 \right\} \quad [3.21]$$

Si el potencial tiene simetría esférica, como es el caso del átomo, se tendrá, además:

$$\vec{\nabla} V(r) = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{r} \quad ; \quad (\vec{\nabla} V) \cdot \vec{\nabla} = \nabla^2 V = \frac{dV(r)}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \quad [3.22]$$

Incluyendo [3.22] en [3.21] y suponiendo que se cumple $\mathcal{E}' - V(r) \approx T = \vec{p}^2/2m$:

$$\mathcal{E}' \Psi_1 = \left\{ \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^2 c^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar}{4mc^2} \vec{\sigma} \cdot \left[\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{r} \wedge \vec{p} \right] \right\} \Psi_1 \quad [3.23]$$

El producto vectorial del último término es precisamente el operador de momento angular, $\hat{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Por otro lado, el operador matricial de spin de Pauli se define en términos de las matrices [3.6] como:

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma} \quad [3.24]$$

con lo que, finalmente:

$$\mathcal{E}'\Psi = \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{\ell} \cdot \vec{s}) \right] \Psi \quad [3.25]$$

es decir, el hamiltoniano de Dirac puede escribirse en términos de las diferentes contribuciones como:

$$\hat{H}_D = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2mc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{\ell} \cdot \vec{s}) = \hat{h}_{nr} + \hat{h}_{mv} + \hat{h}_d + \hat{h}_{so} \quad [3.26]$$

Los dos primeros términos constituyen el hamiltoniano no relativista monoeléctrico de Schrödinger, \hat{h}_{nr} . El tercero representa una corrección relativista a la energía cinética, relacionada con la variación de la masa del electrón, término conocido como de "masa-velocidad" y que se simboliza por \hat{h}_{mv} . Esta corrección puede obtenerse desarrollando en serie el factor $[1 - (v/c)^2]^{-1/2}$:

$$E \simeq mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{v}{c} \right)^4 + \dots \right]$$

o bien:

$$E' = E - mc^2 \simeq \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \dots \quad [3.27]$$

El cuarto término es una corrección al potencial central y recibe el nombre de término de Darwin, \hat{h}_d . Si el potencial es coulombico, $V(r) = -Z/r$, esa corrección sólo afecta a los niveles s. El quinto es el conocido factor de acoplamiento spin-órbita de la teoría del momento angular del electrón y que, como se observa, resulta una consecuencia directa del tratamiento relativista de Dirac. Mas adelante se volverá sobre las diferentes contribuciones del hamiltoniano [3.26] y, en especial, sobre el acoplamiento spin-órbita.

La relación entre las dos componentes de la función de onda

según la primera de las ecuaciones [3.16] es:

$$[\mathcal{E} - V(r)] \bar{\Psi}_1 = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \bar{\Psi}_2$$

como se ha supuesto anteriormente $\mathcal{E} - V(r) \approx T = \vec{p}^2/2m$ y se cumple que $(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) = \vec{p}^2$, es fácil comprobar que (7):

$$\frac{|\bar{\Psi}_2|^2}{|\bar{\Psi}_1|^2} = \frac{\vec{p}^2}{4m^2c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \quad [3.28]$$

donde v es la velocidad del electrón. Por tal motivo, se conoce a $\bar{\Psi}_1$ como componente grande y a $\bar{\Psi}_2$ componente pequeña. Para átomos ligeros, la razón $(v/c)^2$ en electrones internos es del orden de 10^{-4} , pero conviene subrayar que en electrones s de átomos pesados, llega a ser próxima a la unidad.

La solución de la ecuación de valores propios [3.12] es muy similar a la del átomo de hidrogeno no relativista. En primer lugar, se expresa la función de onda como un producto de una parte radial y otra angular:

$$\Psi = R(r) \chi(\theta, \phi, \mu) \quad [3.29]$$

donde se incluyen también las coordenadas de spin, μ . De esta forma, el problema puede separarse en una ecuación radial y otra angular.

Para encontrar la parte angular, debe tenerse en cuenta que el operador de momento angular, $\hat{\ell}$, y el de spin, \hat{s} , tomados separadamente, no conmutan con el hamiltoniano \hat{H}_0 , como puede comprobarse por medio de [3.26]. Por el contrario, sí conmuta la suma $\hat{\ell} + \hat{s}$; por consiguiente, se define un operador de momento angular total como:

$$\hat{j} = \hat{\ell} + \hat{s} \quad [3.30]$$

con \hat{S} dado por [3.24]. Puesto que \hat{L} y \hat{S} conmutan por operar sobre conjuntos de coordenadas distintos, se puede escribir:

$$\hat{J}^2 = \hat{J} \cdot \hat{J} = (\hat{L} + \hat{S})(\hat{L} + \hat{S}) = \hat{L}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S} + \hat{S}^2$$

de donde

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad [3.31]$$

En el tratamiento usual se define, además, el operador \hat{K} (2):

$$\hat{K} = -(\hat{L} + \hat{S}) = -(1 + 2\hat{S}) = -(1 + \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad [3.32]$$

en unidades de \hbar . Conviene resaltar que ahora ℓ y s no son buenos números cuánticos, pues, como se ha dicho, los momentos angulares orbital y de spin no son, separadamente, constantes del movimiento. Por el contrario, sí lo son j y κ , valores propios de los operadores [3.30] y [3.32], como puede comprobarse mediante las propiedades de conmutación de \hat{J} , \hat{K} y \hat{H}_D .

Los valores propios de \hat{K} , κ , se obtienen a partir de [3.32] como: $-\hat{K}\chi = -\kappa\chi$:

$$-\hat{K}\chi = (1 + 2\hat{S})\chi = \left[1 + j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\right]\chi = \left[(j+\frac{1}{2})^2 - \ell(\ell+1)\right]\chi \quad [3.33]$$

e incorporan los números cuánticos de momento angular orbital, ℓ , y total, j . Los posibles valores de κ son, en unidades de \hbar :

$$\kappa = \begin{cases} \ell & \text{si } j = \ell - 1/2 \\ -\ell-1 & \text{si } j = \ell + 1/2 \end{cases} \quad [3.34]$$

Finalmente, se tendrá:

$$j_z \chi = m \chi \quad [3.35]$$

es decir, el número cuántico magnético, m , tiene el mismo significado que en el átomo de Schrödinger. La parte angular es, pues, dependiente de los números ℓ , s , j y m , o abreviadamente, κ y m , por lo que puede representarse simbólicamente $\chi_{\kappa}^m(\theta, \phi, \mu)$. La clasificación de estados en el átomo de Dirac se muestra esquemáticamente en la tabla 3.1. La característica esencial es que ahora los 3 niveles p, los 5 d,

TABLA 3.1

Estado	ℓ	j	κ	Símbolo
s	0	1/2	-1	s
p	1	1/2	+1	p*
p	1	3/2	-2	p
d	2	3/2	+2	d*
d	2	5/2	-3	d
f	3	5/2	+3	f*
f	3	7/2	-4	f
...

etc., ya no están degenerados, sino que existe una diferencia de energía entre los niveles con valores de j distintos. Esta separación se conocía experimentalmente antes de la formulación relativista de Dirac y constituyó un éxito importante para la teoría, dar cuenta del efecto y predecir, además, su valor correcto.

La solución final de la parte angular puede escribirse explícitamente con las cuatro componentes en la forma (3):

$$\chi_{\kappa}^m(\theta, \phi, \mu) = \begin{bmatrix} -\left(\frac{j+1-m}{2j+2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \\ \left(\frac{j+1+m}{2j+2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \\ \left(\frac{j+m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \\ \left(\frac{j-m}{2}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \end{bmatrix} = X_{\kappa}^m \quad \text{si } \ell = j + \frac{1}{2} \quad [3.36]$$

donde los $Y_{j\pm 1/2}^{m\pm 1/2}$ son armónicos esféricos normalizados y los factores que los preceden son coeficientes de Clebsh-Gordan apropiados.

De la discusión precedente se desprende que la función de onda total debe ser propia común de \hat{J}^2 , \hat{J}_z y \hat{K} ; por aplicación de las correspondientes ecuaciones de valores propios a la expresión general [3.29] y usando la fórmula [3.36], se obtiene la identidad (9):

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \frac{R(r)}{r} X_{\kappa}^m = \frac{\hbar}{r} \left[\frac{dR(r)}{dr} + \frac{\kappa R(r)}{r} \right] X_{-\kappa}^m \quad [3.37]$$

La función de onda podrá escribirse como:

$$\Psi = R(r) X_{\kappa}^m(\theta, \phi, \mu) = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(r) \\ i f(r) \end{pmatrix} X_{\kappa}^m(\theta, \phi, \mu) \quad [3.38]$$

utilizando la parte radial dada en esta expresión e introduciendo los cambios de variable: $P(r) = r g(r)$ y $Q(r) = r f(r)$, la ecuación [3.37] puede escribirse en forma de dos ecuaciones diferenciales acopladas para obtener las dos componentes radiales $P(r)$ y $Q(r)$:

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} P(r) \\ Q(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\kappa/r & 2/\alpha + \alpha[\epsilon - V(r)] \\ -\alpha[\epsilon - V(r)] & \kappa/r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P(r) \\ Q(r) \end{pmatrix} \quad [3.39]$$

donde se han utilizado unidades atómicas en las cuales $\hbar c = \alpha^{-1}$, siendo α la constante de estructura fina:

$$\alpha = \hbar / m c a_0 = e^2 / \hbar c = 1/137.03604 \quad [3.40]$$

Dado que las soluciones angulares están normalizadas, la condición de normalización para la función de onda total será la correspondiente a la parte radial:

$$1 = N^2 \int_0^{\infty} \{ |g(r)|^2 + |f(r)|^2 \} r^2 dr = N^2 \int_0^{\infty} \{ |P(r)|^2 + |Q(r)|^2 \} dr \quad [3.41]$$

En el átomo hidrogenoide, el potencial central tiene la forma de Coulomb $V(r) = -Z/r$; la solución del problema de valores propios para la búsqueda de estados ligados en este tipo de sistemas, está bien establecida en la teoría no relativista. En el modelo de Dirac, la técnica de solución es enteramente análoga a la de Schrödinger, de forma que las ecuaciones radiales [3.39] se solucionan desarrollando en serie las funciones radiales:

$$\begin{aligned} g(r) &= r^Y e^{-f} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i, \quad a_0 \neq 0 \\ f(r) &= r^Y e^{-f} \sum_{i=0}^{\infty} b_i r^i, \quad b_0 \neq 0 \end{aligned} \quad [3.42]$$

$$\text{con } f = \omega r, \quad \omega = \sqrt{m^2 c^4 - E^2}, \quad Y = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2} \quad [3.43]$$

Los valores propios serán aquellos para los cuales se cumple que las soluciones en el origen se comportan asintóticamente como $\exp(-\omega r)$ (3). Sustituyendo los desarrollos [3.42] en las ecuaciones que se obtienen al incluir los parámetros [3.43] en [3.39], se encuentran unas relaciones de recurrencia que permiten determinar los coeficientes a_i , b_i . La ecuación que fija Y tiene las dos raíces $\pm \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}$; para que se cumpla $g(0) = f(0) = 0$ debe conservarse únicamente la raíz positiva.

La solución explícita de la ecuación de Dirac para el átomo hidrogenoide, fue publicada en el mismo año 1928 por Darwin (10). La forma de la solución para este problema es, haciendo uso de [3.36]:

$$\Psi = \sqrt{N} \begin{bmatrix} g_{n\kappa}(r) \left(\frac{j+1-m}{2j+2} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{j+\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \\ - g_{n\kappa}(r) \left(\frac{j-m}{2j} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{j-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \\ - i f_{n\kappa}(r) \left(\frac{j+1+m}{2j+2} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{j+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} \\ - i f_{n\kappa}(r) \left(\frac{j+m}{2j} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{j-\frac{1}{2}}^{m-\frac{1}{2}} \end{bmatrix} \quad [3.44]$$

donde N viene determinado por [3.41].

Las condiciones de contorno en el origen y en el infinito imponen las restricciones necesarias que han de cumplir ciertos valores particulares de \mathcal{E} , que son los niveles de energía buscados. Pero el espectro general de energías para un electrón en un campo con potencial central de Coulomb comprende, como es sabido, un continuo positivo en el intervalo $(mc^2, +\infty)$, otro de energías negativas en $(-\infty, -mc^2)$ y el conjunto discreto de estados enlazantes con energías $-mc^2 < \mathcal{E} < mc^2$, o bien, $-2mc^2 < \mathcal{E} < 0$. Para la presente discusión, la existencia de los continuos es irrelevante; en lo que sigue, no se tratarán más que las soluciones discretas. Una exposición de su significado en Física puede encontrarse en los textos anteriormente citados (1-4).

Tras realizar los cálculos necesarios (3), los niveles vienen dados por las energías:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{n\kappa} = \alpha^{-2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n' + Y)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad [3.45]$$

esta expresión es una forma ligeramente modificada de la célebre fórmula de Sommerfeld (11) para los niveles del átomo hidrogenoide deducida a partir de la vieja teoría cuántica en 1916. En [3.45] aparece el parámetro Y introducido en [3.43] y n' , que es el llamado número cuántico radial, definido como:

$$n' = n - |\kappa| \quad [3.46]$$

Este número corresponde al grado del polinomio de las funciones radiales [3.42] y su expresión indica que puede tomar cualquier valor entero positivo.

Puesto que se han utilizado unidades atómicas, el factor α^{-2}

que aparece en [3.45] corresponde a la energía en reposo mc^2 . En los tratamientos usuales y al igual que se hizo en la deducción de la forma explícita del hamiltoniano de Dirac, se utiliza una energía $\mathcal{E}' = \mathcal{E} - mc^2$. Con esta modificación y desarrollando en serie la expresión [3.45] se obtiene la conocida fórmula:

$$\mathcal{E}'_{n\kappa} = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^4} \left(\frac{n}{|\kappa|} - \frac{3}{4} \right) + \mathcal{E}[O(\alpha^4 Z^6)] \dots \quad [3.47]$$

donde se ha hecho uso de la definición [3.46]. El primer factor es la energía no relativista, mientras que los términos en Z^4 comprenden las correcciones de masa-velocidad y de Darwin. El último sumando representa a todas las contribuciones en Z^6 y comprende complejas interacciones usualmente despreciadas en los esquemas de cálculo basados en el formalismo de Dirac.

Resulta evidente en [3.47] que las energías relativistas son inferiores a las no relativistas, $\mathcal{E}_n = -Z^2/2n^2$, y que esa disminución, para un valor dado del número cuántico principal, n es, al orden α^2 :

$$\Delta_n^{rel} = \frac{(Z\alpha)^2}{n^4} \left(\frac{n}{|\kappa|} - \frac{3}{4} \right) \quad [3.48]$$

Esta corrección es máxima cuando $|\kappa| = 1$, es decir, $s_{1/2}$ y $p_{1/2}$, hasta el punto de que los valores propios de los niveles $1s$, $2p_{1/2}$ y $2s$ llegan a alcanzar el límite superior del continuo negativo ($-mc^2$) para valores de carga nuclear $Z = 170$, 185 y 245 , respectivamente. Estos grandes valores de Z pueden alcanzarse, únicamente, en ciertas colisiones entre iones pesados. En el cálculo de sus $\mathcal{E}'_{n\kappa}$ debe tenerse en cuenta que el potencial central no puede tratarse puntualmente, sino que

habrá que considerar $I(r)$, es decir, una distribución nuclear de carga.

Como consecuencia del acoplamiento spin-órbita -denominación no muy afortunada, pues, como se ha visto, ambos momentos angulares no se tratan separadamente en el átomo de Dirac- los niveles con el mismo ℓ , pero diferentes j , tienen energías distintas. La separación puede llegar a ser muy importante, como se verá más adelante. Baste citar aquí, como ejemplo, que la diferencia de energías entre los dos niveles j correspondientes al estado con $n=4$, $\ell=1$, del átomo de plomo, es del orden de 100 ev.

La fórmula [3.47] da cuenta de la estructura fina del átomo de hidrógeno, pero, al depender solamente de n y de $|k|$, niveles como $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ o $3p_{3/2}$ y $3d_{3/2}$, son degenerados. Sin embargo, la experiencia indica que existe una ligerísima separación energética; por ejemplo, el nivel $2s_{1/2}$ del hidrógeno se encuentra unos 1000 MHz (0.033 cm^{-1}) por encima del $2p_{1/2}$. Este efecto puede explicarse mediante un estudio riguroso de la interacción entre el electrón, el protón y el campo electromagnético, en el contexto de la Electrodinámica Cuántica. La interacción total tiene por término principal al potencial de Coulomb, pero aparece además una corrección que da cuenta de la diferencia de energías citada, efecto que se conoce como "desplazamiento de Lamb" (12).

Al igual que sucede con los valores propios, existe una variación relativista en los valores de las distribuciones radiales. El promedio del radio para el estado designado por los números cuánticos n y k , resulta ser (13):

$$\langle r_{n\kappa} \rangle = \frac{1}{2Z} \left[\left(\frac{n' + \gamma}{N} \right) (3N^2 - \kappa^2) - |\kappa| \right] \quad [3.49]$$

Esta expresión utiliza un parámetro definido como:

$$N^2 = (n' + \gamma)^2 + (\alpha Z)^2 \quad [3.50]$$

donde n' y γ tienen los valores definidos en [3.46] y [3.43]. Es fácil comprobar que N^2 puede escribirse como:

$$N^2 = n^2 - 2n' (|\kappa| - \gamma) \quad [3.51]$$

Como n' es siempre positivo y γ ha de ser menor que $|\kappa|$ por [3.43], es evidente que $N < n$. Además, por la propia definición [3.50] se cumple:

$$\left(\frac{n' + \gamma}{N} \right) (3N^2 - \kappa^2) < 3N^2 - \kappa^2 \quad [3.52]$$

pues $(n' + \gamma) < N$, con lo que se tendrá:

$$\langle r_{n\kappa} \rangle = \frac{1}{2Z} \left[\left(\frac{n' + \gamma}{N} \right) (3N^2 - \kappa^2) - |\kappa| \right] < \frac{1}{2Z} (3N^2 - \kappa^2 - |\kappa|) \quad [3.53]$$

El radio medio del nivel $n\ell$ en el átomo de Schrödinger es (14):

$$\langle r_{n\ell} \rangle = \frac{1}{2Z} [3n^2 - \ell(\ell+1)] \quad [3.54]$$

Como κ es menor que ℓ por construcción y se ha visto que $N < n$, resulta, finalmente:

$$\langle r_{n\kappa} \rangle < \frac{1}{2Z} [3N^2 - |\kappa|(|\kappa|+1)] < \frac{1}{2Z} [3n^2 - \ell(\ell+1)] = \langle r_{n\ell} \rangle \quad [3.55]$$

Esta contracción relativista es más acusada en orbitales con bajo valor de ℓ , como se deduce de estas expresiones, y será analizada en el apartado 3.4 para diferentes niveles atómicos.

Con el fin de simplificar el complejo formalismo tetracomponente de Dirac, Pauli desarrolló una aproximación siguiendo un esquema perturbativo (3,15). En este modelo, se parte de la ecuación de Schrödinger y se consideran perturbativamente correcciones relativistas al primer orden en $(v/c)^2$, desarrollando el hamiltoniano en potencias de este factor. La aproximación de Pauli será válida en la medida en que la velocidad del electrón, v , pueda suponerse despreciable frente a c , lo que resulta apropiado para tratar la mayoría de los átomos de la tabla periódica.

Puesto que la relación entre las componentes grande y pequeña de Dirac es, precisamente, del orden $(v/c)^2$, se puede despreciar ahora la pequeña. Despejando el valor de $\bar{\Psi}_2$ en la segunda de las ecuaciones [3.16] y sustituyendo en la primera, se obtiene una expresión función solamente de $\bar{\Psi}_1$:

$$\frac{c^2(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})}{\mathcal{E}' - V(r) + 2mc^2} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \bar{\Psi}_1 + V(r) \bar{\Psi}_1 = \mathcal{E}' \bar{\Psi}_1 \quad [3.56]$$

En este tratamiento aproximado se supone, adicionalmente, que $\mathcal{E}' - V(r) + 2mc^2 \approx 2mc^2$, pues tanto \mathcal{E}' como el potencial, serán despreciables frente a la energía mc^2 . Por tanto, se obtiene una ecuación:

$$\left[\frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + V(r) \right] \bar{\Psi}_1 = \mathcal{E}' \bar{\Psi}_1 \quad [3.57]$$

con una sola componente. Para el orden más bajo en $(v/c)^2$ la teoría de Dirac es así equivalente al modelo bicomponente de Pauli.

El hamiltoniano de Pauli, construido por desarrollo en serie, resulta ser el operador efectivo (15):

$$\hat{H}_p = -\frac{\nabla^2}{2} + V(r) - \frac{\alpha^2}{4} [\bar{E}^0 - V(r)]^2 - \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) (\hat{\ell} \cdot \hat{s}) \quad [3.58]$$

donde E^0 es el valor propio de la ecuación de Schrödinger y los diferentes términos son los ya conocidos no relativista, de masa-velocidad, de Darwin y de interacción spin-órbita.

Los elementos de matriz de los diferentes términos que componen \hat{H}_p , calculados con las funciones de onda no perturbadas, es decir, las hidrogenoides no relativistas, dan lugar a las correcciones en $(v/c)^2$ a la energía no relativista:

$$E_{nr} = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad [3.59]$$

y son:

$$\Delta_{rel} = E_{mv} + E_d + E_{so} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{4n^3} \left(\frac{4}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{n} \right) + \delta_{\ell 0} \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} + (1-\delta_{\ell 0}) \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left\{ \frac{j+\frac{1}{2}}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)} \right\} \quad [3.60]$$

si el potencial tiene la forma $-Z/r$. Así pues, la energía de la ecuación [3.57] puede escribirse como:

$$E' = E_{nr} + \Delta_{rel} \quad [3.61]$$

El término de Darwin representa una corrección a la energía de los estados s mientras que el factor spin-órbita lo es en todos los casos en que $\ell \neq 0$. Ambas dependencias se han expresado en [3.60] mediante la delta de Kronecker $\delta_{\ell 0}$.

La actual disponibilidad de programas de cálculo dentro del procedimiento tetracomponente (método DHF, que será expuesto en 3.2), ha limitado el uso del modelo aproximado de Pauli en tiempos recientes.

Antes de finalizar esta presentación de los tratamientos atómicos relativistas, puede ser oportuno comentar dos

importantes aspectos de la teoría de Dirac: uno concerniente al spin electrónico y otro relativo a la no existencia de nodos en las distribuciones de probabilidad relativistas.

Al estudiar un sistema mecanocuántico, relativista o no, se define una densidad de probabilidad de posición que, en el caso de una función de onda del tipo [3.9] y [3.10], será:

$$\rho(\vec{r}, t) = \Psi^* \Psi = \begin{bmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* & \psi_3^* & \psi_4^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix} \quad [3.62]$$

Pero además existe otra magnitud $\vec{j}(\vec{r}, t)$ que se denominará densidad de corriente de probabilidad y que debe conservarse localmente, exigencia que matemáticamente se expresa requiriendo que su divergencia sea nula. En el átomo de Dirac, el valor de esa densidad de corriente puede determinarse a partir de la ecuación general de continuidad (16):

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad [3.63]$$

Para ello se ha de utilizar la ecuación de Dirac en la forma:

$$-i\hbar c \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \Psi + \beta mc^2 \Psi + i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0 \quad [3.64]$$

junto con su ecuación adjunta:

$$i\hbar c (\vec{\nabla} \Psi^\dagger) \cdot \vec{\alpha} + \beta mc^2 \Psi^\dagger - i\hbar \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial t} = 0 \quad [3.65]$$

Multiplicando por la izquierda la primera por Ψ^\dagger , la segunda por la derecha por Ψ y restando las ecuaciones resultantes, se obtiene:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = c \Psi^\dagger \vec{\alpha} \Psi = c \Psi^\dagger \alpha_x \Psi \vec{i} + c \Psi^\dagger \alpha_y \Psi \vec{j} + c \Psi^\dagger \alpha_z \Psi \vec{k} \quad [3.66]$$

siendo α_x , α_y , α_z , las matrices de Dirac definidas en [3.7]. Por analogía con la ecuación de continuidad para un campo electromagnético, \vec{j} debe ser el producto de una densidad de carga por una velocidad asociada (18). La definición [3.66] apoya claramente esa interpretación.

Esa densidad de corriente fue calculada por vez primera por Hartree (17), quien mostró que la componente x es proporcional a $\sin \varphi$, la y a $\cos \varphi$ con la misma constante de proporcionalidad y la z es cero. Esto representa una probabilidad "circulando" en torno al eje z . La dependencia radial es siempre la del producto $g(r)f(r)$, de manera que cambia de dirección cada vez que $g(r)$ o $f(r)$ pasan por cero. El mismo Hartree dedujo el momento magnético asociado a esa probabilidad circulante y que puede escribirse como:

$$|\vec{\mu}| = \left(\frac{e \hbar}{2m}\right) \left(\frac{j + \frac{1}{2}}{\ell + \frac{1}{2}}\right) m \quad [3.67]$$

el primer factor es el magnetón de Bohr, el segundo el factor g de Landé y m es el número cuántico magnético. Puesto que la expresión [3.67] es suficiente para determinar correctamente todos los niveles magnéticos del electrón en un átomo, el momento de spin irá incorporado en el propio modelo y no necesita ser añadido a posteriori, como sucede en la teoría no relativista de Pauli-Schrödinger. Puede pensarse ahora en el spin como una mera consecuencia del principio de conservación [3.63].

Otro de los aspectos interesantes en que la teoría de Dirac difiere del formalismo no relativista, es el concerniente a la existencia de nodos. En el átomo de Dirac, las superficies

nodales son sustituidas por regiones en las que la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r}, t)$ aunque pequeña, es finita. Los coeficientes de las series de potencias en cuyos términos se expresan las soluciones radiales $g(r)$ y $f(r)$ son diferentes entre sí, razón por la cual los nodos de $g(r)$ nunca se localizan en el mismo punto que los de $f(r)$. Así, en distancias radiales donde la componente grande se anula, existe siempre una contribución finita de la otra componente, comportamiento que no aparece en un modelo como el de Pauli, en el que se ha eliminado formalmente la pequeña. Se encuentra (2) que en los nodos radiales de Schrödinger, el tratamiento relativista conduce a una densidad residual de probabilidad del orden $(\alpha Z)^2 r^{2m-1} e^{-2\eta/r}$.

La forma de la dependencia angular de las componentes grande y pequeña es la misma, por lo que al tratar los nodos angulares se considera sólo una de ellas. Una discusión pormenorizada de los nodos angulares (19) resultaría demasiado extensa; baste resumir que la densidad de probabilidad $\rho(\vec{r}, t)$ tiene mínimos suaves pero nunca auténticos nodos angulares, comportamiento apreciablemente distinto al conocido en el átomo no relativista. La ausencia de nodos angulares resulta ser una consecuencia del estudio de una partícula con momento angular en el que interviene el spin (3).

3.2 METODO D.H.F.

Aunque existen tratamientos relativistas para sistemas formados por dos electrones interaccionantes (2), es sabido que no es posible generalizar rigurosamente la teoría de Dirac para

tratar problemas polieletrónicos. La razón es que el operador r_{ij}^{-1} no es invariante bajo transformaciones de Lorentz y, en consecuencia, el hamiltoniano polieletrónico no presenta las propiedades de invariancia requeridas en un estudio relativista. Además de la mutua repulsión electrostática, existe un intercambio de fotones virtuales entre los electrones interaccionantes (20). Sin embargo, Breit (21) propuso una corrección a la interacción coulombica, que puede escribirse como:

$$\hat{H}_B(i,j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{\vec{\alpha}_i \cdot \vec{\alpha}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{\alpha}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right] \quad [3.68]$$

donde $\vec{\alpha}_i$ son las conocidas matrices α de Dirac para el electrón i y \vec{r}_{ij} es el vector distancia entre los electrones i, j . El primer sumando de $\hat{H}_B(i,j)$ es el llamado término magnético y el segundo, término de retardo. La corrección de Breit representa una perturbación al primer orden en $(1/c)^2$ al hamiltoniano de orden cero construido con la suma de operadores monoeléctricos de Dirac y el operador r_{ij}^{-1} . Aunque la ecuación de valores propios propuesta inicialmente por Breit fue posteriormente simplificada mediante la aproximación de Pauli, el formalismo resultante es aún demasiado complejo para su uso práctico (22).

En la actualidad, el tratamiento atómico polieletrónico relativista más extendido es el esquema Dirac-Hartree-Fock (DHF). El hamiltoniano aproximado puede escribirse como:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\hat{r}_{ij}^{-1} + \hat{H}_B(i,j)] \quad [3.69]$$

siendo \hat{H}_D el hamiltoniano de Dirac monoeléctrico tratado

anteriormente y $\hat{H}_b(i,j)$ el término de Breit dado por [3.68]. El potencial central $V(r)$ tiene en cuenta la distribución nuclear de carga en la forma (23):

$$V(r) = \begin{cases} -(Z/2R)(3 - r^2/R^2) & , \quad r < R \\ -Z/r & , \quad r \geq R \end{cases} \quad [3.70]$$

siendo R el radio del núcleo considerado esférico y cuyo valor, deducido en Física Nuclear para un electrón enlazado al mismo, es (24): $R = 2.2677 \times 10^{-5} A$ (u.a.), con A , masa atómica.

Aunque análogo al no relativista, el método DHF presenta una mayor complejidad debido a la forma multicomponente de la función de onda y a la expresión del propio hamiltoniano. Pyykkö (4) y Grant (12) han tratado en profundidad el formalismo y Desclaux (23,25) ha desarrollado un procedimiento numérico de gran precisión para la solución de las ecuaciones integrodiferenciales resultantes. Al propio Desclaux se debe un esquema atómico multiconfiguracional DHF (26) que se ha utilizado en la generación de los potenciales efectivos relativistas presentados en este trabajo (ver capítulo 4). Las características esenciales de ese procedimiento se exponen a continuación.

La función de onda multiconfiguracional para un átomo formado por N electrones, puede escribirse como:

$$\Psi = \sum_{\mu} D_{\mu} \Phi_{\mu}(1,2,\dots,N) \quad [3.71]$$

donde Φ , función propia del operador de momento angular total, \hat{J}^2 , y de su proyección, \hat{J}_z , es el determinante formado por spinores monoeléctricos tetracomponentes de Dirac, $\varphi_i(i)$:

$$\Phi_{\mu} = (N!)^{-1/2} \left| \varphi_1^{\mu}(1) \varphi_2^{\mu}(2) \dots \varphi_N^{\mu}(N) \right|$$

$$\varphi_j = \frac{1}{r_j} \left(\frac{P_{n\kappa}(r_j)}{Q_{n\kappa}(r_j)} \right) \chi_{\kappa}^m(\theta_j, \phi_j, \mu_j) \quad [3.72]$$

La energía total asociada con la función [3.71] viene dada variacionalmente por la expresión:

$$E_T = \frac{\langle \Psi | \hat{H}^0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{\mu, \nu} D_{\mu} D_{\nu} \langle \Phi_{\mu} | \hat{H}^0 | \Phi_{\nu} \rangle}{\sum_{\mu} D_{\mu}^2} \quad [3.73]$$

donde, por simplicidad, el método se desarrolla a partir del hamiltoniano "sin perturbar":

$$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{H}_b(i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} r_{ij}^{-1} \quad [3.74]$$

y la corrección debida al operador de Breit, se calcula como una perturbación al primer orden tras haber determinado las funciones radiales de [3.72]. Si Ψ está normalizada, la energía puede escribirse:

$$E_T = \sum_{\mu} D_{\mu}^2 \langle \Phi_{\mu} | \hat{H}^0 | \Phi_{\mu} \rangle + \sum_{\mu, \nu} D_{\mu} D_{\nu} \langle \Phi_{\mu} | \hat{H}^0 | \Phi_{\nu} \rangle \quad [3.75]$$

Por aplicación de las reglas de Slater para el cálculo de elementos de matriz entre determinantes (61), $\langle \Phi_{\mu} | \hat{H}^0 | \Phi_{\nu} \rangle$ será una suma de integrales monoeléctricas entre spinores $\varphi_i(i)$, si los determinantes Φ_{μ} y Φ_{ν} difieren en un sólo spinor (monoexcitación), junto con una suma de integrales bielectrónicas entre spinores de ambos determinantes, tanto en mono como biexcitaciones. En todos los casos, los elementos de matriz para excitaciones mayores, es decir, cuando los determinantes difieren en más de dos spinores, serán cero.

El tratamiento DHF de Desclaux limita la interacción configuraciones a dobles excitaciones (26), con lo



elementos de matriz $\langle \Phi_\mu | \hat{H}^0 | \Phi_\nu \rangle$ equivalen a una suma de integrales bielectrónicas entre spinores de los determinantes. Denominando "energía promedio de la configuración μ ", \bar{E}_μ , al elemento de matriz $\langle \Phi_\mu | \hat{H}^0 | \Phi_\mu \rangle$, la expresión [3.75] es:

$$E_T = \sum_\mu D_\mu^2 \bar{E}_\mu + \sum_{\mu, \nu} D_\mu D_\nu \sum_{a,b,c,d} C^k(a,b;c,d) R^k(a,b;c,d) \quad [3.76]$$

donde los índices a,b,c,d representan a los spinores de los determinantes Φ_μ y Φ_ν , $C^k(a,b;c,d)$ son coeficientes angulares relacionados con los símbolos-3j de Wigner que dan cuenta de los acoplamientos entre las partes angulares de los spinores y $R^k(a,b;c,d)$ representan integrales bielectrónicas radiales y pueden escribirse de una forma general:

$$R^k(a,b;c,d) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \left[P_a(r_1) P_c(r_1) + Q_a(r_1) Q_c(r_1) \right] \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \left[P_b(r_2) P_d(r_2) + Q_b(r_2) Q_d(r_2) \right] \quad [3.77]$$

La suma sobre los cuatro índices hace que en $R^k(a,b;c,d)$ se incluyan todas las posibles integrales de Coulomb y de canje. El superíndice k alude a los términos del desarrollo del operador r_{ij}^{-1} en la forma de Neumann:

$$r_{ij}^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} C^k(i) C^k(j) \quad [3.78]$$

donde, aquí, los coeficientes C^k representan a los factores angulares análogos a los del desarrollo usual $P_\ell(\cos \theta)$.

La corrección de Breit a la energía total [3.76] es:

$$E_T = \sum_\mu D_\mu^2 (\bar{E}_\mu)_B + \sum_{\mu, \nu} D_\mu D_\nu \sum_{a,b,c,d} C_B^k(a,b;c,d) R_B^k(a,b;c,d) \quad [3.79]$$

con la misma notación empleada anteriormente, pero con los elementos de matriz calculados con el operador de Breit.

Las ecuaciones integrodiferenciales radiales que aparecen,

se solucionan numéricamente por medio de un procedimiento predictor-corrector standard, de forma que las funciones radiales se obtienen tabuladas para una serie de puntos de r . Para llegar a la solución final, se parte de una estimación inicial de las funciones radiales que se emplea para obtener un primer conjunto de valores propios, repitiendo iterativamente el ciclo hasta que se alcanza el umbral de precisión establecido a priori. Las soluciones radiales deben obedecer condiciones de contorno, de ortogonalidad entre funciones con el mismo número k y condiciones de normalización. Por motivos de estabilidad numérica, se usan dos métodos de integración diferentes según que se estén optimizando las capas internas o externas.

En el procedimiento DHF expuesto puede optarse entre cuatro estimaciones iniciales de las funciones radiales: a) obtenerlas mediante un potencial Thomas-Fermi incluido en el programa; b) establecerlas por integración de la ecuación a partir de un potencial suministrado como entrada; c) pueden usarse orbitales hidrogenoides o d) pueden incluirse como entrada funciones computadas anteriormente.

La precisión de los resultados es notable; puede afirmarse que los valores de energía y propiedades suministrados por el método DHF de Desclaux, son actualmente los mejores resultados atómicos teóricos que pueden obtenerse en Mecánica Cuántica. Aunque se tendrá ocasión de volver a cálculos DHF en capítulos posteriores, puede ser interesante en este punto dar una idea de la exactitud del método, para lo cual se muestran los datos recogidos en la tabla 3.2.

TABLA 3.2

Contribuciones a la energía de ionización 1s del átomo de fermio (Z=100) por el método DHF	
Contribución	Valor (ev.)
Eléctrica	- 142929 (a)
Magnética (Breit)	+ 715 (a)
Retardo (Breit)	- 41 (a)
Fluctuación del vacío	+ 457 (b)
Polarización del vacío	- 155 (c)
Total teórico	- 141953
Valor experimental	- 141963

Datos tomados de ref.27

(a): cálculos DHF

(b): oscilación de punto cero del campo magnético del electrón

(c): modificación a la Ley de Coulomb por efecto de los pares virtuales e^-e^+ del vacío

El método DHF describe cada nivel atómico en términos de spinores tetracomponentes. Con objeto de disponer de un formalismo relativista que mantenga la simplicidad de orbitales monocomponentes, Cowan y Griffin (28) desarrollaron un procedimiento de cálculo simplificado basado en el método DHF, siguiendo una aproximación análoga a la de Pauli. En ese modelo, se incorporan solamente los efectos de masa-velocidad y de Darwin, mientras que las correcciones por acoplamiento spin-órbita han de considerarse por separado.

La idea central es, una vez más, eliminar la componente pequeña radial $Q(r)$ del sistema de ecuaciones radiales, con lo que resulta solamente una expresión en $F(r)$ y $P(r)$. De este modo, el problema es ya sólo bicomponente; si, además, se sustituye la dependencia con κ por un promedio $(2j+1)$, se obtiene una función radial monocomponente. Con esas aproximaciones, el procedimiento de Cowan-Griffin da lugar a un

conjunto de ecuaciones tipo HF que pueden escribirse como:

$$\hat{H}_{CG} P_i(r) = \epsilon_i P_i(r) = \left(\sum_l \hat{h}_l + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \right) P_i(r) \quad [3.80]$$

siendo

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= \hat{h}_{nr} + \hat{h}_{mv} + \hat{h}_d \\ \hat{h}_{nr} &= -\nabla_i^2/2 + V_i(r) \\ \hat{h}_{mv} &= (-\alpha^2/4) [\epsilon_i - V_i(r)]^2 \\ \hat{h}_d &= (-\delta_{\ell 0} \alpha^2/4) \left[1 + (\alpha^2/4) \{ \epsilon_i - V_i(r) \} \right]^{-1} \left(\frac{dV_i(r)}{dr} \right) \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) \end{aligned} \quad [3.81]$$

Resulta, así, un esquema formalmente idéntico al HF usual, pero con un hamiltoniano que comprende ciertas correcciones relativistas al primer orden. Los resultados obtenidos con cálculos Cowan-Griffin son prácticamente indistinguibles de los DHF para electrones de valencia en átomos con Z intermedio, pero presentan desviaciones en átomos pesados, en especial, en electrones internos (28). Con todo, la calidad de los resultados sugiere que despreciar la componente pequeña de Dirac para los electrones de valencia, es una aproximación razonable. Se tendrá ocasión de volver sobre este punto en adelante (apartado 3.4).

3.3 ACOPLAMIENTO SPIN-ORBITA.

En los tratamientos atómicos simplificados no relativistas, se plantea un hamiltoniano que omite dos términos: el debido a la diferencia existente entre la interacción interelectrónica instantánea y su promedio -lo que se conoce como energía de

correlación- y la energía de interacción entre los momentos angulares orbital, ℓ , y de spin, s . El primer factor puede ser tenido en cuenta mediante tratamientos que mejoren la función monodeterminantal. El segundo es la conocida energía de interacción spin-órbita y su expresión, deducida por la teoría de espectros atómicos (29), puede escribirse en función de los elementos de matriz de un operador del tipo:

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i \quad [3.82]$$

donde, como se ha expuesto en 3.1, $\hat{\ell}_i = \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i$ y $\hat{s}_i = (\hbar/2) \vec{\sigma}_i$. La función $\xi(r_i)$ fue deducida por vez primera en 1926 por L.H.Thomas (30) a partir de la precesión del eje de spin del electrón, parte de la cual es de origen electromagnético y parte relativista (precesiones de Larmor y de Thomas, respectivamente) y resulta valer:

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \quad [3.83]$$

Si el potencial central es del tipo $-Z/r$, se tendrá:

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{Z}{r} \right) = \frac{Z}{r^3} \quad [3.84]$$

con lo que la función ξ varía como r^{-3} . La fórmula [3.83] es la misma para todos los electrones de una capa y, puesto que las contribuciones de los m_ℓ y m_s opuestos se cancelan, la suma en [3.82] se extiende solamente sobre los electrones en el exterior de capas completas.

En el tratamiento atómico no relativista, la energía spin-órbita ha de introducirse mediante perturbaciones al hamiltoniano de Schrödinger para dar cuenta de la separación

observada en las líneas de espectros atómicos. Por el contrario, la teoría de Dirac da lugar de forma elegante y natural, a la aparición del efecto. En unidades atómicas se tiene $1/2m^2c^2 = \alpha^2$, con lo que el hamiltoniano de interacción spin-órbita es:

$$\hat{H}_{so} = \alpha^2 \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) = \alpha^2 \sum_i \xi(r_i) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) \quad [3.85]$$

Si se representan las funciones propias relativistas de una manera general:

$$\Psi = R_{n\kappa}(r) \chi_{\kappa}^m(\theta, \phi, \mu) = R_{n\ell}(r) |l j m\rangle = |n \ell j m\rangle \quad [3.86]$$

los elementos de matriz del operador spin-órbita [3.85] serán:

$$\begin{aligned} \langle n \ell j m | \hat{H}_{so} | n' \ell' j' m' \rangle &= \langle n \ell j m | \alpha^2 \sum_i \xi(r_i) (\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i) | n' \ell' j' m' \rangle = \\ &= \sum_i \int_0^\infty \alpha^2 R_{n\ell}(r_i) R_{n'\ell'}(r_i) dr_i \langle \ell j m | \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i | \ell' j' m' \rangle = \epsilon_{so} \end{aligned} \quad [3.87]$$

Representando por $\zeta_{n\ell}$ a la integral radial, los elementos de matriz quedarán en la forma:

$$\epsilon_{so} = \sum_i \zeta_{n\ell}(r_i) \langle \ell j m | \hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i | \ell' j' m' \rangle \quad [3.88]$$

Puesto que las soluciones no relativistas son funciones propias de $\hat{\ell}$, $\hat{\ell}_z$ y \hat{s} , separadamente, y estos operadores no conmutan con el producto $\hat{\ell} \cdot \hat{s}$, habrá que tomar funciones propias del conjunto $\hat{\ell}^2$, \hat{s}^2 , \hat{j}^2 y \hat{j}_z que, como se ha apuntado, sí conmuta con $\hat{\ell} \cdot \hat{s}$. Así, el cálculo de [3.88] implica la construcción de las funciones $|l j m\rangle$ a partir de las conocidas no relativistas $|l m s\rangle$ según las relaciones (31):

$$|\ell, m\rangle = \left(\frac{\ell \pm m + 1/2}{2\ell + 1}\right)^{1/2} |\ell, m, 1/2\rangle \pm \left(\frac{\ell \mp m + 1/2}{2\ell + 1}\right)^{1/2} |\ell, m, -1/2\rangle \quad [3.89]$$

donde aparecen los valores de los coeficientes de Clebsh-Gordan correspondientes y donde el signo viene determinado por el valor de j , tomándose el superior si $j = \ell + 1/2$ y el inferior si $j = \ell - 1/2$. Por las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos, las integrales $\langle \ell m s | \hat{L} \cdot \hat{S} | \ell' m' s' \rangle$ sólo serán diferentes de cero si $\ell = \ell'$, es decir, la matriz de elementos de \hat{H}_{so} será diagonal. Tras la transformación [3.89] y puesto que se cumple (ecuación [3.33]), en unidades de \hbar :

$$\hat{L} \cdot \hat{S} |\ell m s\rangle = \frac{1}{2} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] |\ell m s\rangle \quad [3.90]$$

es posible escribir explícitamente el valor de la energía de interacción spin-órbita. En el esquema de acoplamiento más general de Russell-Saunders para átomos polielectrónicos se tiene:

$$\hat{L} = \sum_i \hat{L}_i, \quad \hat{S} = \sum_i \hat{S}_i \quad [3.91]$$

con lo que considerando [3.88], [3.90] y [3.91], se tendrá, finalmente:

$$E_{so} = \frac{1}{2} \zeta_L [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad [3.92]$$

expresión que describe la energía del desdoblamiento de cada término por efecto del acoplamiento en tantos niveles como posibles valores de J :

$$J = L+S, L+S-1, \dots, L-S \quad [3.93]$$

Dentro del esquema de Russell-Saunders, o LS, la energía

[3.92] será pequeña y podrá tratarse el hamiltoniano [3.85] como una perturbación. Si se denota por $E_{so}(JLS)$ a dicha energía, por simple sustracción se observa que:

$$E_{so}(JLS) - E_{so}(J-1,LS) = J \zeta_L \quad [3.94]$$

es decir, la diferencia entre niveles adyacentes en j de un mismo término es proporcional al mayor valor de J . Este resultado, conocido como regla del intervalo de Landé, permitió establecer empíricamente los valores de la función ζ_L a partir de los espectros observados. La función ζ definida en [3.87] en términos de la parte radial $R_{nl}(r)$, se denomina "constante de acoplamiento spin-órbita". Si se utilizan orbitales hidrogenoides vale (31):

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \quad [3.95]$$

expresión idéntica a la fórmula empírica deducida por Landé en 1924 para reproducir la estructura fina del espectro del hidrógeno (32).

Para niveles s el desplazamiento por interacción spin-órbita es cero pues $\ell = 0$; el tratamiento brevemente expuesto hasta aquí no puede considerar este caso, pues la integral ζ_{nl} diverge en el origen. Esto se sigue de que el integrando se comporta como $1/r$ para $r \rightarrow 0$ cuando $\ell = 0$. Así pues, el desplazamiento de un nivel s queda indeterminado en el esquema anterior. Sin embargo, como se ha comentado en 3.1, la teoría de Dirac da lugar a un término (Darwin) que da cuenta de la corrección que afecta a tales niveles.

Pueden encontrarse fórmulas del tipo [3.94] para casos

concretos; así, en la situación simple e importante en que haya un sólo electrón en el exterior de capas cerradas, la energía de separación spin-órbita vale:

$$\mathcal{E}_{so}(L\ell+1/2) - \mathcal{E}_{so}(L\ell-1/2) = \zeta_{n\ell} = (\ell + \frac{1}{2}) \zeta_{n\ell} \quad [3.96]$$

En el texto de Condon y Shortley (29) se dan fórmulas para varios casos análogos. Cálculos sistemáticos no relativistas de energías spin-órbita pueden consultarse en la referencia 33.

Si la interacción spin-órbita es más intensa que la repulsión interelectrónica, ya no es válido el esquema de acoplamiento LS. Esta situación se da en átomos pesados, donde el intenso potencial $V(r)$ hace que el término \hat{h}_{so} del hamiltoniano total sea más importante. En este caso, los ℓ y s de cada electrón se combinan por separado para dar un j individual, teniéndose así el esquema de acoplamiento jj . Ahora ya no son válidas las expresiones deducidas y han de construirse funciones de onda mediante combinaciones diferentes a [3.89]. El detalle de tales acoplamientos, sumamente complejo, es irrelevante aquí y puede encontrarse en (34).

Con objeto de facilitar una idea de la magnitud de la energía de acoplamiento spin-órbita y su variación con Z , se muestran en la tabla 3.3 algunos valores experimentales para estados 2P y 2D en átomos e iones atómicos.

En moléculas, el acoplamiento se complica considerablemente, pues, ahora, el hamiltoniano correspondiente es:

$$\hat{H}_{so}^m = \sum_i \sum_A \xi_A(r_i) \hat{\ell}_{iA} \cdot \hat{s}_{iA} \quad [3.97]$$

TABLA 3.3

Valores experimentales de la separación spin-órbita.					
Estado Atomo E(so)		Estado Atomo E(so)		Estado Atomo E(so)	
2p	Li 0.3	2p	Na 17	2D	Ti ³⁺ 387
	Be ⁺ 7		Al ²⁺ 232		V ⁴⁺ 625
	B 16		Si ³⁺ 460		Zr ³⁺ 1250
	C ⁺ 64		Cl ⁶⁺ 1890		Nb ⁴⁺ 1875
	N ²⁺ 174		Ar ⁺ 1452		Re ⁶⁺ 8750
	F 404		Kr ⁺ 5404		
	Ne ⁺ 782		Xe ⁺ 10566		

Todos los valores en cm⁻¹. Datos tomados de la ref. 35

donde la suma se extiende tanto a los electrones, i, como a los núcleos, A y la función ξ depende de la naturaleza de cada núcleo. La inclusión del acoplamiento en cálculos moleculares implica la corrección de las energías totales, por medio de los elementos de matriz de \hat{H}_{so}^m correspondientes.

Existen diferentes procedimientos para la inclusión de efectos spin-órbita en cálculos moleculares, pero pueden resumirse en los tres grupos siguientes:

1). Es posible emplear un procedimiento riguroso relativista tipo Breit-Pauli, en cuyo hamiltoniano el término que da cuenta del efecto spin-órbita tiene la forma (22):

$$\hat{H}_{so}^m(BP) = \frac{\alpha^2}{2} \left[\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}^3} (\vec{r}_{iA} \wedge \vec{p}_i) \cdot \hat{S}_i + \sum_{i \neq j} \frac{(2\vec{p}_i - \vec{p}_j) \wedge \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \cdot \hat{S}_i \right] \quad [3.98]$$

El uso de esta expresión es computacionalmente muy costoso, ya que implica el cálculo de integrales multicéntricas mono y bielectrónicas. Aunque se ha dedicado un esfuerzo considerable para el desarrollo de técnicas de cálculo dentro de este tratamiento riguroso, principalmente por Langhoff y

colaboradores, el enorme costo requerido ha limitado seriamente su aplicación. Hasta la fecha, no ha pasado apenas de moléculas diatómicas, aunque algunas de cierta complejidad como ArO, KrO y XeO (36).

Existen simplificaciones del tratamiento Breit-Pauli mediante el empleo de un parámetro Z_A^{ef} , con el que resulta un operador monoelectrónico simplificado del tipo:

$$\hat{H}_{SO}^m = \frac{\alpha^2}{2} \sum_v \sum_A \frac{Z_A^{ef}}{r_{Av}^3} (\hat{l}_{Av} \cdot \hat{S}_v) \quad [3.99]$$

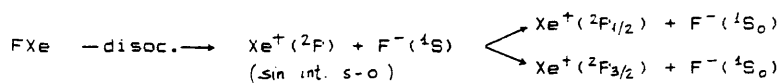
donde el índice v representa a los electrones de valencia y Z_A^{ef} se determina con la condición de reproducir valores spin-órbita teóricos o experimentales. Este procedimiento (37) proporciona buenos resultados excepto en moléculas donde haya átomos muy pesados (38). Otros esquemas aproximados tipo Breit-Pauli con operadores monoelectrónicos, han aparecido recientemente en la literatura (39).

2). Método de "átomos en moléculas" (40). Esta aproximación de carácter semiempírico, permite calcular la corrección spin-órbita molecular a partir de los átomos constituyentes, omitiendo explícitamente los elementos de matriz y sustituyendo su valor por un único parámetro efectivo.

En esta aproximación, la interacción entre los estados atómicos a separación infinita se expresa en función de los parámetros spin-órbita experimentales. De esta forma, se construye una cierta matriz V_{SO} formada solamente por tales parámetros, que se suma a la matriz diagonal de energías electrónicas, $\sum_i E_i$. La matriz total H se diagonaliza para cada separación internuclear, R, es decir:

$$H(R) = \sum_{IJ} E_I(R) + V_{S0} \quad [3.100]$$

con lo que se obtiene una energía molecular total corregida en cada valor de R. Un ejemplo ilustrará la sencillez del modelo. Considérese la molécula de FXe (41); los límites de la separación serán:



Sea λ la mitad de la energía spin-órbita $^2P_{1/2} - ^2P_{3/2}$ en Xe^+ . Esta aproximación construye la matriz del hamiltoniano neto:

$$H(R) = \begin{pmatrix} E_1(R) & -\lambda\sqrt{2} & 0 \\ -\lambda\sqrt{2} & E_2(R) + \lambda & 0 \\ 0 & 0 & E_1(R) - \lambda \end{pmatrix} \quad [3.101]$$

donde E_1 y E_2 son las energías electrónicas de los estados moleculares $^2\Sigma^+$ y $^2\Pi$ (fundamental y primer excitado, muy próximos) respectivamente. La diagonalización de [3.101] da lugar a las energías moleculares corregidas. La aplicación de éste método a las moléculas Ar_2^+ , Kr_2^+ y Xe_2^+ (42) permite reproducir, en promedio, un 95% de la interacción spin-órbita experimental.

3). El otro grupo implica la generación de operadores spin-órbita monoeléctronicos adecuados dentro de un formalismo de potenciales efectivos. Su elaboración y discusión de resultados será en el capítulo 4, pues constituye uno de los aspectos importantes del método que se presenta en esta memoria. Puede apuntarse que, tanto por complejidad como por precisión, este tipo de cálculos se sitúa entre los grupos 1 y 2 citados.

3.4 EFECTOS RELATIVISTAS EN ATOMOS.

No es sencillo establecer un criterio claro para decidir cuando ha de usarse un esquema relativista en el tratamiento de un sistema electrónico. Como se verá en este apartado, la magnitud de los efectos inducidos por el comportamiento relativista de los electrones varía enormemente al descender en la tabla periódica, pero, por ejemplo, la separación spin-órbita puede valer algunos cientos de cm^{-1} incluso en átomos de la primera fila, como se ha comprobado anteriormente. Naturalmente, tales efectos de estructura fina pueden tener interés si se pretende una interpretación teórica del espectro atómico, pero pueden ignorarse si la atención se centra en propiedades químicas. Esta situación cambia drásticamente en átomos pesados, donde los efectos relativistas pueden llegar a ser dominantes y comparables, incluso, a las energías químicas de enlace, como muestran los datos de la tabla 3.4. Puede

TABLA 3.4

Diferentes energías en elementos del grupo IV				
Z	Atomo(X)	P.I.	D_e enlace X_2	S.D. $^3P_2 - ^3P_0$
6	C	11.26	6.1	0.005
14	Si	8.15	3.2	0.03
32	Ge	7.88	2.8	0.17
50	Sn	7.34	2.0	0.42
82	Pb	7.42	1.0	1.32

Todas las energías en ev. Datos tomados de la ref. 43

apreciarse que, en efecto, mientras la energía de acoplamiento spin-órbita ${}^3P_2 - {}^3P_0$ es despreciable frente a la energía de disociación del enlace correspondiente en carbono y silicio, llega a ser apreciable en germanio (6%) y estaño (21%) y ya en el plomo es mayor incluso.

Mientras un esquema perturbativo para el tratamiento de la relatividad en átomos (aproximación de Pauli) puede ser suficiente para Z intermedios, en átomos pesados se precisa una teoría totalmente relativista como es el caso del modelo DHF. El alcance de esta afirmación puede, de alguna forma, constatarse observando la magnitud de la disminución relativista de la energía total atómica (ecuación [3.48]). En

TABLA 3.5

Energías atómicas relativistas y no relativistas.					
Z	Atomo	E no rel. ^(a)	E rel. ^(b)	E mag. ^(b)	E ret. ^(b)
3	Li	-7.4328	-7.4330	0.00026	-5.12×10 ⁻⁷
6	C	-37.6888	-37.6981	0.00284	-5.83×10 ⁻⁵
9	F	-99.4096	-99.4909	0.01198	-5.34×10 ⁻⁴
11	Na	-161.860	-162.055	0.02477	-1.42×10 ⁻³
14	Si	-288.855	-289.410	0.05880	-4.05×10 ⁻³
17	Cl	-459.483	-460.832	0.1172	-8.99×10 ⁻³
21	Sc	-759.737	-763.155	0.2462	-2.07×10 ⁻²
24	Cr	-1043.31	-1049.24	0.3894	-3.42×10 ⁻²
30	Zn	-1777.85	-1793.86	0.8382	-7.88×10 ⁻²
39	Y	-3331.68	-3384.00	2.084	-1.93×10 ⁻¹
42	Mo	-3975.45	-4047.38	2.693	-2.61×10 ⁻¹
48	Cd	-5465.13	-5593.07	4.276	-4.44×10 ⁻¹
57	La	-8221.07	-8491.87	7.776	-8.52×10 ⁻¹
74	W	-15287.6	-16144.9	19.23	-1.123
80	Hg	-18409.0	-19629.5	25.35	-1.561

Todas las energías en u.a.

(a): Datos tomados de la ref.44 (b): Cálculos DHF en este trabajo

la tabla 3.5 se muestran las energías totales no relativista (E no rel.) y relativista (E rel.), incluyéndose por comparación, las energías magnética (E mag.) y de retardo (E ret.) de Breit correspondientes a las correcciones a la repulsión interelectrónica, expresión [3.68].

Sobre la base de argumentos puramente mecánicos, la magnitud de la desviación del comportamiento no relativista de una partícula, depende de $(v/c)^2$, siendo v la velocidad con que se mueve. Se puede, por ejemplo, establecer como criterio para no ignorar las correcciones relativistas que $(v/c)^2 \geq 0.1$. Para el caso particular de un electrón moviéndose bajo la acción de un potencial central $V=-Z/r$, la aplicación del teorema del virial conduce a:

$$\langle \epsilon \text{ no } r \rangle = -\langle T \text{ no } r \rangle = (1/2)\langle V \text{ no } r \rangle = -(1/2)(Z/n)^2 \alpha^2 mc^2 \quad [3.102]$$

si se introduce la expresión de la energía cinética, el promedio del cociente $(v/c)^2$ podrá escribirse como:

$$\langle v^2/c^2 \rangle = 2 \langle T \text{ no } r \rangle / (mc^2) = (\alpha Z/n)^2 \quad [3.103]$$

y, así, el criterio anterior llevará a que las propiedades relativistas de este sistema, deberán tenerse en cuenta si:

$$(Z/n) \geq \sqrt{0.1/\alpha} = 43 \quad [3.104]$$

con lo que una órbita interna en un átomo tendrá una mayor contribución a la corrección relativista total. Sin embargo, para electrones enlazados, este tipo de argumentos no es enteramente satisfactorio. En la figura 3.1 se muestra la corrección relativista a la energía orbital y a $\langle r \rangle$ para un

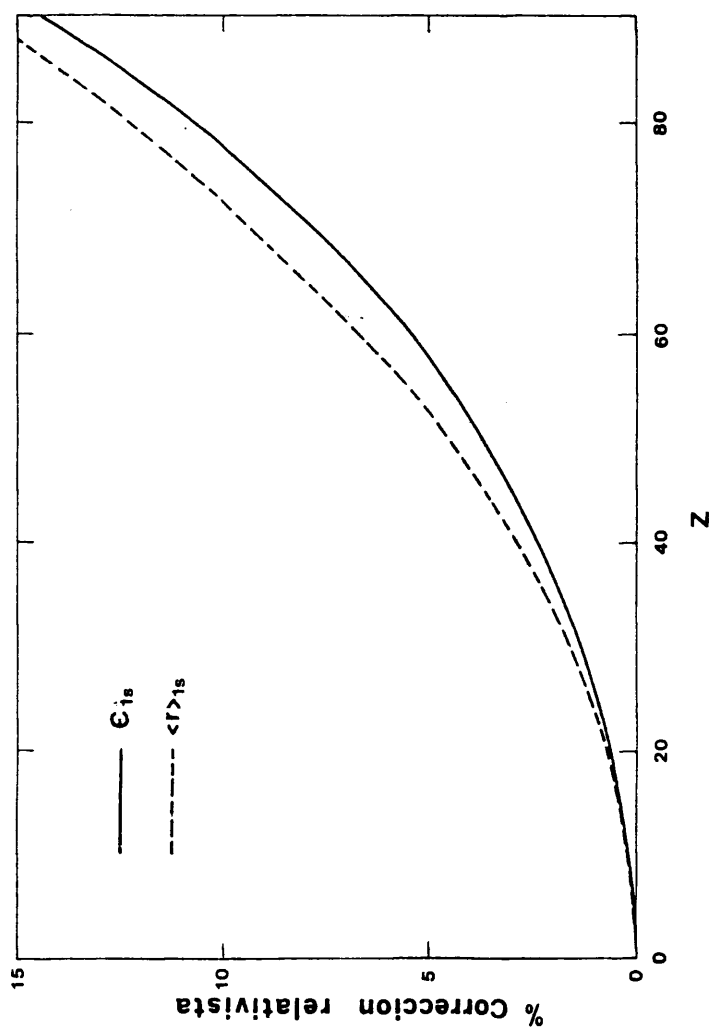


Figura 3.1 - Tanto por ciento de corrección relativista a los valores de energía orbital - E_{1s} - y radio medio - $\langle r \rangle_{1s}$ - para un electrón 1s en función de la carga nuclear. Se aprecia que los efectos relativistas llegan a superar el 10% a partir de $Z \sim 70$. Datos tomados de ref.23.

electrón $1s$ en función de la carga nuclear. Puede apreciarse que el criterio del 10% no se alcanza hasta $Z \sim 70$.

No obstante, pueden esperarse efectos muy localizados no predichos por los promedios. Un electrón en una órbita interna adquiere una gran velocidad cuando se aproxima al núcleo, consecuencia del intenso potencial en esa región. Argumentos semejantes a los representados por [3.102]-[3.104] conducen a establecer un cierto volumen, con un radio (45): $r \ll 10^{-3} Z$ (en u.a.), en cuyo interior los efectos relativistas son muy acusados. En esa región, existe una densidad electrónica importante debida a electrones con valores bajos de l , en especial $l=0$.

Probablemente, la propiedad relativista más conocida sea el incremento de la masa a medida que una partícula aumenta su velocidad. Los electrones atómicos internos, acelerados hasta velocidades relativistas por la acción del potencial nuclear, ven aumentada su masa y, por consiguiente, pasan más tiempo cerca del núcleo, sus órbitas tienen radios medios más cortos y sus energías orbitales son más bajas que los correspondientes valores no relativistas. Estas variaciones se ponen claramente de manifiesto mediante los datos mostrados en la tabla 3.6.

Debido a esa contracción, los demás electrones s se acercan algo más al núcleo y, aunque en menor extensión, se ven afectados de la misma forma. El efecto tiene lugar también en electrones p , pero es mucho menos acusado. La contracción sufrida por los electrones con $l=0$ y 1 , aumenta el apantallamiento de la carga nuclear para los d y f , lo que produce que en estos electrones externos se tengan efectos

TABLA 3.6

Energías orbitales (ϵ) y radios medios ($\langle r \rangle$)
para electrones con $\ell = 0$ ó 1.
 ϵ (u.a.)

Z	Atomo	Orbital	No rel.	Rel.
9	F	1s	-26.383	-26.411 ^a
9	F	2p	-0.7300	-0.7304 ^a
17	Cl	1s	-104.88	-105.29 ^a
17	Cl	2p	-8.072	-8.098 ^a
30	Zn	1s	-353.30	-357.75 ^a
30	Zn	4s	-0.2925	-0.2986 ^a
47	Ag	5s	-0.2201	-0.2370
79	Au	6s	-0.2209	-0.2918
82	Pb	6s	-0.4590	-0.5663
92	U	7s	-0.1668	-0.2025
$\langle r \rangle$ (u.a.)				
39	Y	4p	0.778	0.774
57	La	5p	0.970	0.958
71	Lu	5p	0.774	0.745
75	Re	6s	1.955	1.734
79	Au	6s	1.958	1.620
82	Pb	6s	1.442	1.266
82	Pb	6p	1.829	1.783
83	Bi	6s	1.373	1.187
92	U	7s	2.670	2.301

TABLA 3.7

Energías orbitales (ϵ) y radios medios ($\langle r \rangle$)
para electrones con $\ell > 1$.
 ϵ (u.a.)

22	Ti	3d	-0.4403	-0.3947 ^a
30	Zn	3d	-0.7826	-0.7612 ^a
47	Ag	4d	-0.5373	-0.5112
79	Au	5d	-0.5207	-0.4546
92	U	6d	-0.2664	-0.1871
92	U	5f	-0.6343	-0.3311
$\langle r \rangle$ (u.a.)				
72	Hf	5d	1.179	1.263
75	Re	5d	0.952	0.992
79	Au	5d	0.817	0.839
80	Hg	5d	0.758	0.779
80	Hg	6d	1.520	1.710
92	U	5f	0.671	0.762

Los valores relativistas para $\ell \neq 0$, promediados como $(2j+1)$
(a): Cálculos DHF en este trabajo. Resto tomado de ref.43

netos de sentido contrario, es decir, mayores radios medios y menores energías orbitales (vease tabla 3.7).

En general, los efectos sobre electrones de momento angular distinto de cero, son mucho más complejos, pues además de las consideraciones anteriores, ha de tenerse en cuenta el acoplamiento spin-órbita. A efectos de su discusión, los valores correspondientes a tales niveles, pueden promediarse entre las subcapas con un peso $(2j+1)$.

Puede parecer sorprendente que en una fecha tan reciente como 1980, se hayan descubierto efectos relativistas inesperadamente importantes en el espectro óptico de un elemento tan "ligero" como el níquel (46) con $Z=28$. La energía relativista varía entre los estados 3F ($3d^8 4s^2$), 3D ($3d^9 4s^1$) y 1S ($3d^{10}$) en una cantidad tan apreciable como 0.6 ev. (4800 cm^{-1}). En consecuencia, el análisis de los espectros atómicos, incluso de los elementos de la primera serie de transición, no puede realizarse actualmente sin tener en cuenta efectos relativistas. Para esos átomos, un análisis de los términos energéticos más bajos de las configuraciones $s^2 d^n$, sd^{n+1} y d^{n+2} (47) muestra una sorprendente influencia de efectos relativistas en las energías de excitación e ionización.

Esa influencia, determinada comparando resultados de cálculos no relativistas de alta precisión con datos obtenidos mediante un procedimiento tipo Cowan-Griffin, para las tres series de transición, se representa en la figura 3.2, donde se muestran las correcciones relativistas a las energías de excitación $s^2 d^n \rightarrow s^1 d^{n+1}$ y $s^2 d^n \rightarrow d^{n+2}$ y a la energía de ionización $s^2 d^n \rightarrow s^1 d^n$.

De su análisis se extraen algunas conclusiones importantes. En primer lugar, las correcciones relativistas son apreciables incluso en la primera serie de transición y aumentan monótonamente con Z , con un cambio de pendiente en la configuración d^5 de cada serie. En segundo lugar, los efectos relativistas tienden a estabilizar las configuraciones con mayor número de electrones s , lo que resulta una clara consecuencia de los argumentos citados más arriba. Finalmente, se observa un marcado cambio de pendiente al pasar del La al Hf, producido por la contracción de los lantánidos, efecto que se comenta más adelante.

En la discusión precedente, se han omitido los argumentos relativos a la correlación electrónica, ya tratados en el apartado 2.6. En el capítulo cuarto y dentro del análisis de la calidad de los potenciales efectivos relativistas construidos en este trabajo, se realizará un detenido estudio de las energías de excitación citadas obtenidas en nuestros propios cálculos.

Las anteriores consideraciones pueden hacerse extensivas a propiedades puramente químicas. Por ejemplo, en un texto tan fundamental de Química Inorgánica como el conocido libro de Cotton y Wilkinson (48), aunque no se alude explícitamente a efectos relativistas, hay una importante cantidad de material referido a propiedades como la contracción de los lantánidos, el efecto del par inerte, las propiedades peculiares del oro en comparación con cobre y plata, propiedades magnéticas de metales, etc.

La mayor parte de todo ese conocimiento empírico puede

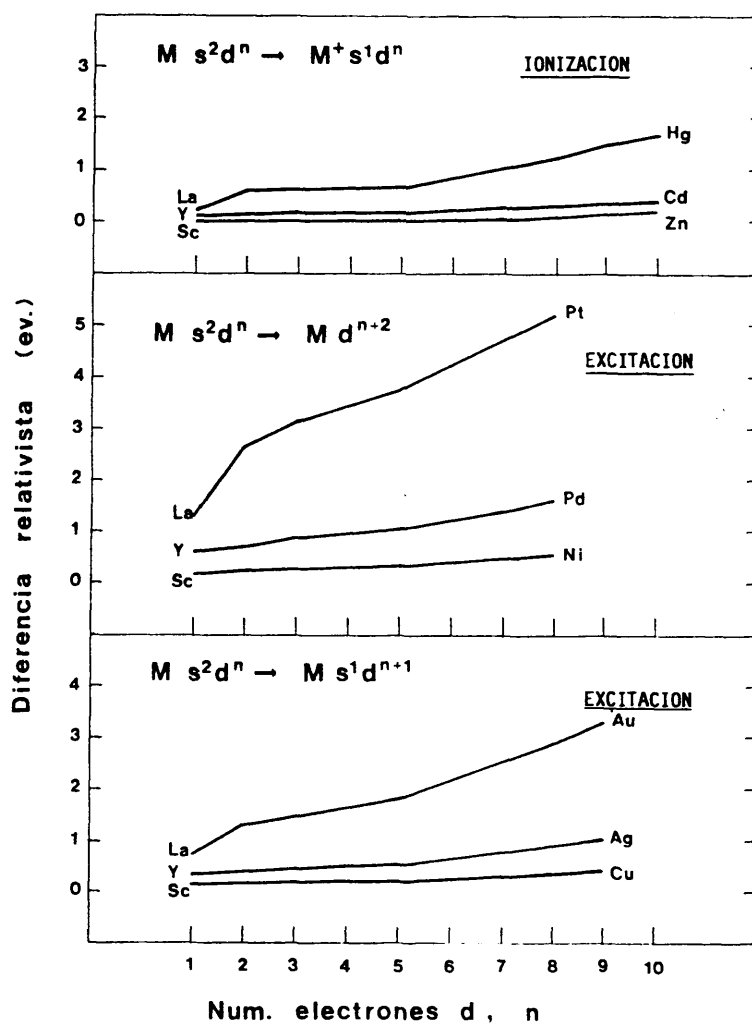


Figura 3.2 - Corrección relativista a las energías de excitación e ionización para los metales de las tres series de transición. Datos tomados de ref. 47.

explicarse actualmente como consecuencia de efectos relativistas, tópico éste no incorporado aún en textos fundamentales al tratar el estudio esencialmente químico de elementos pesados. Por ejemplo, la conocida contracción de los lantánidos ($Z=58 - 72$) se explica usualmente mediante el incompleto apantallamiento de la carga nuclear por los electrones 4f. Sin embargo, cálculos relativistas y no relativistas en átomos con electrones 4f (49) muestran que el apantallamiento de la carga nuclear es sólo responsable de una parte de la contracción, mientras que la otra es puramente relativista. Aún más, se encuentra que, si bien las dos causas de contracción tienen el mismo sentido en algunos casos, en otros entran en conflicto y, por ejemplo, mientras el efecto apantallante de la capa 4f contrae el orbital 5d, el efecto relativista, como se ha visto anteriormente (tabla 3.7), lo expande.

Otro interesante ejemplo lo suministra la explicación de las excepcionales propiedades del oro. Cuando se compara con los átomos de su misma columna, Ag y Cu, todos con configuración de valencia $d^{10}s^1$, se encuentra que su afinidad electrónica (2.309 ev.) es anormalmente elevada (Cu, 1.226 y Ag, 1.202 ev.). Además, el electrón s externo del oro está mucho más fuertemente ligado que el de la plata por una diferencia de 1.5 ev., mientras que los electrones $d_{5/2}$ lo están menos en aproximadamente la misma energía. El potencial de ionización del electrón s (9.22 ev.) explica el hecho de que el oro sea tan difícilmente oxidable. Esas anomalías quedan explicadas mediante la contracción relativista del orbital 6s,

como se desprende de cálculos realizados por Lee et al. (50). La misma causa da cuenta de la inusual energía de disociación del enlace Au-Au (2.29 ev.) cuando se compara con la de los Cu-Cu (1.95 ev.) o Ag-Ag (1.65 ev.).

Gran número de anomalías semejantes -los electrones s externos están más fuertemente ligados en Pb que en Ge, y mucho más que en Sn, la gran estabilidad del enlace U-O en el ion uranilo, etc.- pueden explicarse por medio de un análisis relativista, como se discute con detenimiento en la revisión de K.S.Pitzer (43).

Una importante conclusión es que los efectos relativistas son fuertemente dependientes de la distancia al núcleo. Una discusión en términos de los diferentes comportamientos de las componentes radiales grande, $F_{n\kappa}(r)$ y pequeña, $G_{n\kappa}(r)$, apoya la evidencia cualitativa. En el límite formal $c \rightarrow \infty$, la componente grande tiende suavemente a la correspondiente función radial no relativista HF, de manera que puede contemplarse ésta como la función $F_{n\kappa}(r)$ con diferentes valores del spin dados por las componentes angulares χ_{κ}^m y χ_{κ}^m . Puede comprobarse fácilmente que la eliminación de $G_{n\kappa}(r)$ en las ecuaciones radiales, reduce la ecuación de Dirac a la conocida de Schrödinger. En consecuencia, podrá obtenerse más información sobre la importancia de los efectos relativistas, bien comparando $F_{n\kappa}(r)$ con la función radial HF correspondiente, o bien estudiando la variación de la componente pequeña con r .

Un ejemplo de la variación de esas funciones radiales se presenta en la figura 3.3, donde se muestran las diferentes

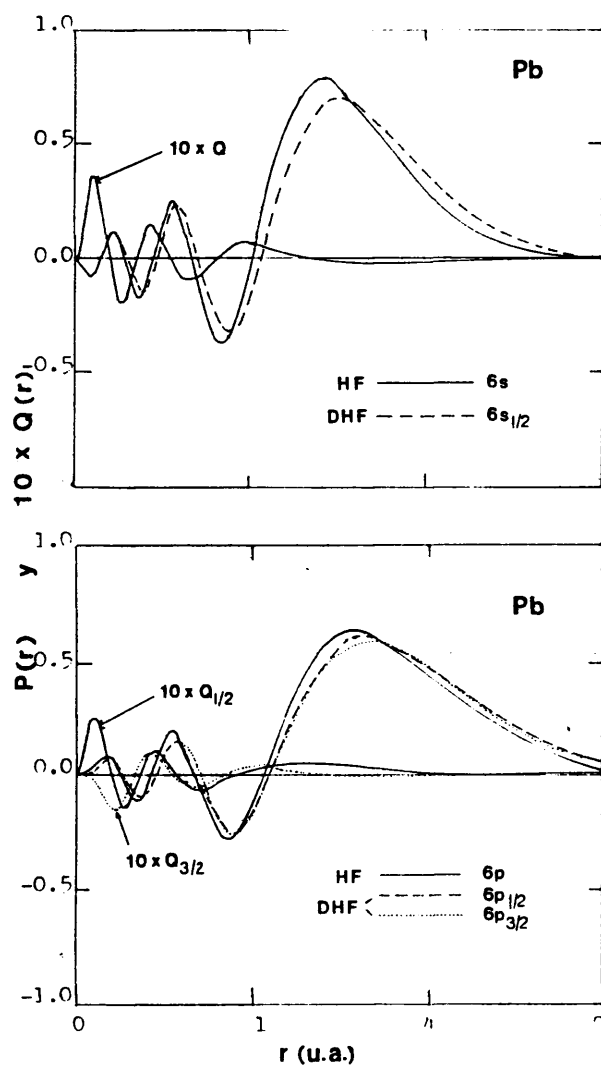


Figura 3.3 - Componentes radiales grande y pequeña de la función relativista DHF para los orbitales de valencia 6s y 6p del átomo de plomo. Por comparación, se muestran los correspondientes orbitales no relativistas HF. La curva de la componente pequeña se ha construido multiplicando por 10 su valor en cada punto con el fin de facilitar su visualización. Datos ref.51.

componentes radiales y la función no relativista HF de los orbitales de valencia $6s$ y $6p$ del átomo de plomo. Se aprecia la importante contracción en el orbital s y la notable diferencia entre el relativista $6p_{1/2}$ y el $6p$ HF, mientras que éste y el $6p_{3/2}$ son prácticamente indistinguibles. La componente pequeña presenta una gran amplitud cerca del núcleo pero disminuye rápidamente con la distancia, con lo que en la zona de valencia $Q_{nr}(r)$ podrá, en muchos casos, ignorarse. Cálculos DHF en el átomo de uranio (51) muestran que la contribución de $Q_{nr}(r)$ a la densidad electrónica de los electrones de valencia es menor que 0.03%, mientras que para el electrón $1s$, un 15% de la densidad se debe a esa componente. Así, si se pretende estudiar únicamente los electrones de valencia, una aproximación evidente es despreciar $Q_{nr}(r)$.

Por otro lado, los diferentes términos relativistas de masa-velocidad y de Darwin dan lugar a efectos que, considerando la disminución de la función radial con r y el menor potencial central a distancias grandes, están esencialmente localizados en la región de core. Aunque los electrones de la región externa experimentan la influencia de tales efectos, su comportamiento puede suponerse no relativista. Estas consideraciones permitirán la construcción de potenciales efectivos relativistas y su uso en cálculos moleculares no relativistas para los electrones de valencia.

3.5 EFECTOS RELATIVISTAS EN MOLECULAS.

Un tratamiento molecular relativista riguroso es una tarea de gran complejidad. Aun considerando moléculas con pocos átomos, la dificultad de tales cálculos ha limitado, hasta la fecha, el estudio relativista a diatómicas. Existen tratamientos de sistemas más complicados, como el ion uranilo UO_2^{2+} , o el hexafluoruro de uranio, UF_6 , pero se trata de casos excepcionales. Por otro lado, estos cálculos hacen uso de ciertas aproximaciones para abordar el problema de una forma practicable.

Los métodos aproximados para la obtención de funciones de onda y propiedades moleculares que incorporen efectos relativistas se pueden clasificar en dos bloques. En primer lugar, los que limitan el tratamiento a los electrones de valencia, describiendo el efecto del core mediante algún parámetro o potencial efectivo adecuado. En segundo lugar, los denominados "métodos de un centro" de Pyykkö y Desclaux (52), análogos al conocido procedimiento OCE ("one center expansion"), que, aunque consideran todos los electrones de la molécula, utilizan solamente funciones centradas en el átomo pesado. Por sus características, estos últimos métodos han sido aplicados fundamentalmente a hidruros de metales pesados.

El análisis de los efectos relativistas en moléculas es una clara continuación de lo expuesto en átomos. La contracción relativista da lugar a distancias de enlace más cortas y, paralelamente, energías de disociación mayores. La mayor

TABLA 3.8

Propiedades espectroscópicas de moléculas con átomos pesados.					
Molec.	Propiedad	Calc. rel.	Calc. no rel.	Exp.	Ref.
AuH	r_e (Å)	1.51, 1.52 ^b , 1.66 ^a	1.76, 1.81 ^b , 1.74 ^a	1.52	53
	D_e (ev)	2.14 2.23 ^b	0.99 1.57 ^b	3.37	
	w_e (cm ⁻¹)	1891, 1871 ^b , 2178 ^a	1387, 1217 ^b , 2296 ^a	2305	
AuCl	r_e (Å)	2.28 2.29 ^b	2.45	2.5	53
	D_e (ev)	1.96 2.39 ^b	2.58	382	
	w_e (cm ⁻¹)	298 306 ^b	277		
Au ₂	r_e (Å)	2.37		2.47	43
	D_e (ev)	2.27		2.31	
	w_e (cm ⁻¹)	165		191	
Bi ₂	r_e (Å)	2.79 ^b		2.66	54
	D_e (ev)	2.30 ^b		2.04	
	w_e (cm ⁻¹)	170 ^b		173	
TlH	r_e (Å)	1.93, 1.96 ^b , 1.87 ^a		1.87	38
	D_e (ev)	0.93 1.66 ^b		1.97	
	w_e (cm ⁻¹)	1450, 1330 ^b , 1500 ^a		1391	

Todos los cálculos limitados a los electrones de valencia, excepto los marcados con a, que se refieren a cálculos de un centro (Fyykkö-Desclaux)
(b): Cálculos IC.

TABLA 3.9

Energías de separación spin-órbita en moléculas con átomos ligeros.			
Molécula	Estado electrónico	Separación calculada	Separación experimental
FBe	A ² Π	24.3	21.8
CO	A ³ Π	39.0	41.5
NO	X ² Π	105.3	122.2
HO	X ² Π	141.4	139.7
FO	X ² Π	154	224
SH	X ² Π	376	382

Todos los datos en cm⁻¹.
Valores teóricos calculados mediante el tratamiento riguroso de Breit-Fauli (ref.22)

profundidad de las curvas de potencial se traduce también en un aumento de la frecuencia de vibración del enlace. Esas tendencias quedan claramente patentes en la tabla 3.8, donde se muestran datos relativos a propiedades espectroscópicas de moléculas bien estudiadas. Se incluyen en dicha tabla los valores experimentales correspondientes, así como las referencias bibliográficas oportunas. Un aspecto a comentar es que para moléculas con átomos pesados, las discrepancias entre valores observados y calculados son, en algunos casos, considerables. Sin embargo, un detenido análisis de tales desacuerdos ha mostrado, en algunos ejemplos concretos -la molécula de Tl_2 (55)-, la necesidad de revisar ciertos datos experimentales.

También en sistemas más "ligeros" se ha estudiado la influencia del comportamiento relativista electrónico. Se ha determinado (56) la corrección relativista en la curva de potencial de Cu_2 que resulta ser tan importante como el 10%, encontrándose una distancia de enlace reducida en 0.1 u.a..

No se ha hecho mención aún al efecto spin-órbita. La razón es que, como se indicó en 3.3, la incidencia del acoplamiento en moléculas ha de determinarse por separado como corrección a las energías electrónicas obtenidas. Wadt realizó una investigación del acoplamiento spin-órbita y su influencia sobre las propiedades espectroscópicas de las moléculas iónicas Ar_2^+ , Kr_2^+ y Xe_2^+ (42). El efecto spin-órbita reduce en todos los casos la energía de disociación (en 0.05, 0.18 y 0.29 ev., respectivamente), aumenta la distancia de enlace (0, 0.02 y 0.05 Å) y disminuye la frecuencia de vibración (prácticamente

cero en Ar_1^+ , 6 cm^{-1} en Kr_1^+ y 11 en Xe

De ese análisis se desprende la conclusión bastante razonable de que la importancia del efecto spin-órbita sobre las propiedades moleculares, sólo es considerable en átomos con $Z > 50$. Sin embargo, el acoplamiento spin-órbita ha de ser tenido en cuenta si se pretende la determinación de la estructura fina molecular, incluso en moléculas formadas por átomos ligeros.

En la tabla 3.9 se recogen datos de la energía de separación entre niveles causada por el acoplamiento spin-órbita en moléculas con átomos de la primera y segunda filas. Puede apreciarse el considerable valor del efecto en algunos casos. Con todo, si se tiene en cuenta el nivel de precisión de la mayoría de los métodos de cálculo standard, la magnitud de estos valores permite que sean ignorados, salvo en estudios de estructura fina.

Cabe citar, por último, que los efectos spin-órbita en moléculas con Z elevados, permiten interpretar teóricamente ciertas propiedades magnéticas (48). Igualmente, esa interacción es responsable de otros fenómenos de importancia en Fotoquímica, como, por ejemplo, la fosforescencia y la predisiociación molecular (57).

3.6 EFECTOS RELATIVISTAS Y SEPARACION CORE/VALENCIA.

Como conclusión del estudio llevado a cabo en este capítulo, se presenta un breve análisis de la diferente incidencia de los efectos relativistas en los distintos electrones de una molécula. Resulta evidente en este punto que tales efectos serán mucho más acusados en los electrones de core. Si se supone la separación core/valencia en una molécula, las correcciones en estos electrones serán, en conjunto independientes de la distancia de enlace. Por el contrario, los electrones de valencia, en orbitales más difusos, serán más sensibles a los cambios en la distancia internuclear en tanto que sus correcciones relativistas serán pequeñas (ver apartado 3.4 y figura 3.3).

Aun cuando se han analizado cualitativamente los efectos relativistas, no se ha realizado ninguna evaluación cuantitativa explícita de su magnitud. Puesto que la interacción spin-órbita se suele considerar como un efecto independiente, se centrará aquí la atención en los dos términos principales de la corrección relativista: el de masa-velocidad y el de Darwin.

Utilizando la expresión [3.23] puede escribirse:

$$\hat{h}_{rel} = \hat{h}_{mv} + \hat{h}_d = -\frac{\vec{p}^4}{8m^2c^2} + \frac{\hbar^2}{4mc^2} \left(\frac{dV}{dr} \right) \frac{\partial}{\partial r} \quad [3.105]$$

Introduciendo la igualdad [3.22] y usando unidades atómicas:

$$\hat{h}_{rel} = -\frac{\alpha^2}{8} \vec{p}^4 + \frac{\alpha^2}{8} (\nabla^2 V) \quad [3.106]$$

En el caso que aquí interesa, el potencial es de la forma $V = -Z/r$, con lo que es posible introducir la ecuación de Poisson $\nabla^2 V = 4\pi Z \delta(r)$ en [3.106]:

$$\hat{h}_{rel} = -\frac{\alpha^2}{8} \vec{p}^4 + \frac{\alpha^2}{8} 4\pi Z \delta(r) \quad [3.107]$$

donde $\delta(r)$ es la función delta de Dirac. La energía de corrección relativista asociada a este hamiltoniano puede expresarse como:

$$\epsilon_{rel} = -\frac{\alpha^2}{8} \left(-\langle \vec{p}^4 \rangle + 4\pi Z \langle \delta(r) \rangle \right) \quad [3.108]$$

Puesto que los operadores \vec{p}^4 y $\delta(r)$ son monoelectrónicos, la evaluación de sus valores medios es relativamente sencilla. Si se utiliza una función de onda monodeterminantal, es posible establecer por separado las contribuciones de core y de valencia a las energías de masa-velocidad y de Darwin.

Davidson y colaboradores han llevado a cabo recientemente (59) el cálculo de las contribuciones [3.108], separando los orbitales de core y de valencia para los sistemas sencillos Li_2^+ , Li_2 , Na_2^+ y Na_2 a diferentes distancias internucleares. Se muestran como ejemplo tales contribuciones en la molécula de Na_2^+ a $r = 7.00$ u.a., en la tabla 3.10. Es evidente la enorme diferencia en los valores presentados: el DM lo da cuenta del 91% de la corrección de masa-velocidad y del 94% de la corrección de Darwin totales.

Otro dato interesante es la razón entre esos términos para los electrones de core y de valencia por separado. Ese índice, mostrado en la tercera columna de la tabla, apenas varía con la

TABLA 3.10

Correcciones relativistas de masa-velocidad y de Darwin en la molécula de Na_2^+ a $r = 7.0$ u.a. Contribuciones orbitales.			
O.M	Término m-v $\langle \vec{p}^4 \rangle$ (u.a.)	Término Darwin $4\pi Z \langle \delta \rangle$ (u.a.)	$\langle \vec{p}^4 \rangle / 4\pi Z \langle \delta \rangle$
1s	64382.18	51895.22	1.241
1s	64382.12	51895.20	1.241
2s	5057.74	3217.11	1.572
2s	5058.05	3217.31	1.572
3s	470.57	0.18	-
3s	471.11	0.19	-
1p	470.34	-	-
1p	470.37	-	-
4s	114.04	69.30	1.646
Total core	283406.38	220450.42	1.286
Total val.	114.04	69.30	1.646

Datos tomados de ref.58

distancia internuclear: para Li_2 oscila entre 1.389 y 1.395 en el intervalo $5.0 \leq r \leq 8.0$ u.a.; en el mismo rango de distancias, en Na_2 varía entre 1.616 y 1.606. Este hecho pone de manifiesto que las diferentes contribuciones a las correcciones relativistas son independientes de la distancia de enlace.

Ese mismo cociente para los orbitales de core resulta estar muy próximo al valor que tendrían los correspondientes orbitales atómicos hidrogenoides (59):

$$\frac{\epsilon_{mv}}{\epsilon_d} = \frac{\langle \vec{p}^4 \rangle}{4\pi Z \langle \delta \rangle} = \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \quad [3.109]$$

valor que resulta ser 1.25 para un orbital 1s, 1.625 para 2s y 1.75 para un 3s. El comportamiento "atómico" de los orbitales moleculares de core, atendiendo a la razón [3.109], va siendo

menos acusado a medida que aumenta n (valores de 1.241, 1.572 y 1.646).

En base a la argumentación presentada en este capítulo, cabe concluir que las correcciones relativistas están esencialmente localizadas en los cores atómicos, mientras que la contribución de los electrones de valencia a tales efectos es significativamente menor. En apoyo de esta conclusión, Fyykkö (60), siguiendo una línea de estudio totalmente diferente, ha demostrado que las correcciones relativistas moleculares se deben, casi exclusivamente, a la acción del core atómico sobre los electrones de valencia.

REFERENCIAS.

- 1 - "Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids", ed. por G.L.Malli, NATO ASI Series, Plenum Press, New York, 1983.
- 2 - H.Bethe, "Intermediate Quantum Mechanics", W.A.Benjamin Inc., New York, 1964. A.Messiah, "Quantum Mechanics" (2 vol.), North-Holland, Amsterdam, 1963.
- 3 - H.A.Bethe y E.E.Salpeter, "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms", Academic Press, New York, 1957.
- 4 - P.Pyykkö, "Relativistic Theory of Atoms and Molecules", Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1975.
- 5 - P.A.M.Dirac, Proc.Roy.Soc. (London), A117, 610; A118, 351 (1928)
- 6 - L.I.Schiff, "Quantum Mechanics", McGraw Hill, New York, 1968, p.472; H.A.Bethe, op.cit., p.129
- 7 - P.Pyykkö, op.cit., p.22
- 8 - P.Pyykkö, op.cit., p.24 y ss.; L.I.Schiff, op.cit., p.480
- 9 - P.Pyykkö, op.cit., p.29
- 10 - C.G.Darwin, Proc.Roy.Soc. (London), A118, 654 (1928)
- 11 - A.Sommerfeld, Ann.Phys., 51, 1 (1916)
- 12 - J.Morçillo y J.M.Orza, "Espectroscopía", Ed.Alhambra, Madrid, 1972, p.43
- 13 - I.P.Grant, Adv.Phys., 19, 747 (1970)
- 14 - E.U.Condon y H.Odabaşı, "Atomic Structure", Cambridge Univ.Press, 1980, p.187
- 15 - R.D.Cowan, "The Theory of Atomic Structure and Spectra" Univ.of California Press, Berkeley CA, 1981, p.81 y ss.
- 16 - L.I.Schiff, op.cit., secc. 7 y 51
- 17 - D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc., 25, 225 (1929)
- 18 - L.Landau y E.Lifshitz, "Curso abreviado de Física Teórica. Vol.1. Mecánica y Electrodinámica", Edit.Mir, Moscú, 1979, p.180

- 19 - R.E.Powell, J.Chem.Educ., 45,558 (1968)
- 20 - G.L.Malli en ref.1, p.186
- 21 - G.Breit, Phys.Rev., 34,553(1929)
- 22 - S.R.Langhoff y C.W.Kern en "Modern Theoretical Chemistry" vol.4, ed.por H.F.Schaefer III, Plenum Press, New York 1977, cap.10
- 23 - J.P.Desclaux, At.Data Nuc.Data Tables, 12,311 (1973)
- 24 - W.E.Burcham, "Física Nuclear", Ed.Reverté, Barcelona 1974, p.322 y 328.
- 25 - J.P.Desclaux, D.F.Mayers y F.O'Brien, J.Phys.B, 4,631 (1971); I.P.Grant, Comp.Phys.Comm., 5,263 (1973)
- 26 - J.P.Desclaux, Comp.Phys.Comm., 9,31 (1975)
- 27 - B.Fricke, J.P.Desclaux y J.T.Waber, Phys.Rev.Lett., 28,714 (1972)
- 28 - R.D.Cowan y D.C.Griffin, J.Opt.Soc.Am., 66,1010 (1976)
- 29 - E.U.Condon y G.H.Shortley, "The Theory of Atomic Spectra" Cambridge Univ.Press, 1953
- 30 - L.H.Thomas, Nature, 117,514 (1926)
- 31 - E.U.Condon y G.H.Shortley, op.cit., p.123
- 32 - A.Landé, Z.Phys., 25,46 (1924)
- 33 - E.U.Condon y H.Odabaşı, "Spin-Orbit Interactions in Self-Consistent Fields" en "Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State", ed.or P.O.Löwdin, Academic Press, New York, 1966.
- 34 - A.R.Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Univ.Press, Princeton NJ, 1960.
- 35 - C.E.Moore, Nat.Bur.Stand., Circ.467, vol.I (1949)
- 36 - S.R.Langhoff, J.Chem.Phys., 72,2379 (1980)
- 37 - J.S.Cohen, W.R.Wadt y P.J.Hay, J.Chem.Phys., 71,2955 (1979)
- 38 - P.A.Christiansen y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 72,5160 (1980)
- 39 - W.J.Stevens y M.Krauss, Chem.Phys.Lett., 96,320 (1982); J.Chem.Phys., 76,3834 (1982)
- 40 - J.S.Cohen y E.Schneider, J.Chem.Phys., 61,3230 (1974)

- 41 - W.R.Wadt, P.J.Hay y L.R.Kahn, J.Chem.Phys., 68,1752 (1978)
- 42 - W.R.Wadt, J.Chem.Phys., 68,402 (1978)
- 43 - K.S.Pitzer, Acc.Chem.Res., 12,271 (1979)
- 44 - C.F.Fischer, At.Data Nuc.Data, 12,87 (1973)
- 45 - J.Sucher en ref. 1, p.1
- 46 - R.L.Martin, Chem.Phys.Lett., 75,290 (1980)
- 47 - R.L.Martin y P.J.Hay, J.Chem.Phys., 75,4539 (1981)
- 48 - F.A.Cotton y G.Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada"
Ed.Limusa, México, 1969
- 49 - P.S.Bagus, Y.S.Lee y K.S.Pitzer, Chem.Phys.Lett.,
33,408 (1975)
- 50 - Y.S.Lee, W.C.Ermiler, K.S.Pitzer y A.D.McLean,
J.Chem.Phys., 70,288 (1979)
- 51 - Y.S.Lee, W.C.Ermiler y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys.,
67,5861 (1977)
- 52 - P.Pyykkö y J.P.Desclaux, Chem.Phys.Lett., 42,545 (1976)
- 53 - P.J.Hay, W.R.Wadt, L.R.Kahn y F.W.Bobrowicz,
J.Chem.Phys., 67,984 (1978)
- 54 - P.A.Christiansen, Chem.Phys.Lett., 107,145 (1984)
- 55 - P.A.Christiansen, J.Chem.Phys., 79,2928 (1983)
- 56 - R.L.Martin, J.Chem.Phys., 78,5840 (1983)
- 57 - Ref.22: p.419 y ss.
- 58 - J.Katriel, D.Feller y E.R.Davidson, Int.J.Quantum Chem.,
26,489 (1984)
- 59 - C.Sánchez del Río, "Introducción a la teoría del átomo"
Ed.Alhambra, Madrid, 1977, p.19-22
- 60 - P.Pyykkö, J.G.Snijders y E.J.Baerends, Chem.Phys.Lett.,
83,432 (1981)
- 61 - Y.G.Smeyers, "Ampliación de Química Cuántica-II"
Curso de Doctorado, 1983.

CAPITULO 4

EL POTENCIAL EFECTIVO

RELATIVISTA

4.1 FORMALISMO.

El formalismo para la generación de potenciales efectivos relativistas es, en esencia, el mismo que el seguido en tratamientos no relativistas. No obstante, será preciso introducir algunas modificaciones a causa de las características propias de la teoría relativista expuesta en el anterior capítulo.

La función de onda total de un átomo polieletrónico con n_c electrones de core y n_v de valencia, se expresará en la forma:

$$\Psi = A [\varphi_c(1) \varphi_c(2) \dots \varphi_c(n_c) \psi_v(1, 2, \dots, n_v)] \quad [4.1]$$

donde los índices c,v denotan funciones de core y de valencia respectivamente. Si se sigue un esquema relativista, las funciones monoeléctricas que aparecen en el producto [4.1], así como las que compongan la función global ψ_v , han de ser spinores tetracomponentes de Dirac, y no orbitales HF como sucedía en los modelos expuestos en el capítulo 1.

La energía total relativista asociada a la función [4.1], limitando el estudio a una función monoconfiguracional, podrá escribirse como:

$$E_T = \frac{\langle \Psi | \hat{H}^{rel} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_c + E_v + E_{cv} = E_c + \langle \psi_v | \hat{H}_v^{rel} | \psi_v \rangle \quad [4.2]$$

donde la energía de core E_c se debe exclusivamente a las funciones $\varphi_c(i)$ de [4.1] y la energía de valencia, así como la debida a la interacción core-valencia, se incluyen en la integral de la derecha, en la cual ψ_v es la función de valencia

en Ψ . El hamiltoniano \hat{H}_v^{rel} puede expresarse en la forma:

$$\hat{H}_v^{rel} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_{iv} + \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} \quad [4.3]$$

con $\hat{h}_{iv} = \hat{h}_D(i_v) + \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c) \quad [4.4]$

Ahora, \hat{h}_D es el hamiltoniano monoeléctrico de Dirac y los demás términos tienen el significado ya conocido. Si, como es usual, se omite la corrección de Breit a la interacción interelectrónica, el esquema DHF es aplicable al formalismo expuesto en el capítulo 1, manteniendo prácticamente la misma notación. En primer lugar, se tratará el sistema formado por un sólo electrón de valencia, para generalizar después el formalismo al caso polielectrónico.

Si $n_v = 1$, la ecuación DHF, usando un conjunto ortonormal para representar a las funciones de core y de valencia, será análoga a la [1.45]:

$$[\hat{h}_D + \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c)] \psi_v = \epsilon_v \psi_v + \sum_c \varphi_c \epsilon_{cv} \quad [4.5]$$

con ϵ_{cv} , multiplicadores de Lagrange no diagonales, cuya forma puede expresarse como:

$$\epsilon_{cv} = \langle \varphi_c | \hat{h}_D + \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c) | \psi_v \rangle \quad [4.6]$$

Ahora, los operadores son matrices 4×4 que actúan sobre funciones tetracomponentes, aunque la fórmula [4.6] sea formalmente idéntica a la expresión no relativista.

Definiendo el proyector de core:

$$\hat{P} = \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad [4.7]$$

sumando sobre todas las funciones en [4.6] y sustituyendo en [4.5], se obtiene la ecuación:

$$(1 - \hat{P}) \hat{H}_v^{\text{rel}} \psi = \epsilon_v \psi \quad [4.8]$$

pues, si $n_v = 1$, $\hat{h}_v + \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c) = \hat{H}_v^{\text{rel}}$.

Definiendo el pseudoorbital relativista de valencia mediante la transformación:

$$\chi_v^R = \psi - \sum_c a_c \phi_c \quad [4.9]$$

o, lo que es análogo:

$$\psi = (1 - \hat{P}) \chi_v^R \quad [4.10]$$

la ecuación [4.8] toma la forma:

$$(1 - \hat{P}) \hat{H}_v^{\text{rel}} (1 - \hat{P}) \chi_v^R = \epsilon_v (1 - \hat{P}) \chi_v^R \quad [4.11]$$

que puede resumirse como:

$$(\hat{H}_v^{\text{rel}} + \hat{V}^{\text{PKGR}}) \chi_v^R = \epsilon_v \chi_v^R \quad [4.12]$$

siendo \hat{V}^{PKGR} el potencial de Phillips-Kleinman generalizado relativista:

$$\hat{V}^{\text{PKGR}} = -\hat{P} \hat{H}_v^{\text{rel}} - \hat{H}_v^{\text{rel}} \hat{P} + \hat{P} \hat{H}_v^{\text{rel}} \hat{P} + \epsilon_v \hat{P} \quad [4.13]$$

De esta forma, la ecuación de valores propios de valencia [4.8], ha sido sustituida por una correspondiente al pseudoorbital, ecuación [4.12]. Agrupando todos los términos debidos al core en un único potencial efectivo relativista:

$$\hat{V}^{\text{EFR}} = \sum_c (\hat{J}_c - \hat{K}_c) + \hat{V}^{\text{PKGR}} \quad [4.14]$$

es posible escribir [4.12] en la forma convencional:

$$(\hat{h}_D + \hat{V}^{EFR})\chi_v^R = \epsilon_v \chi_v^R \quad [4.15]$$

con \hat{h}_D dado por [3.14]. Debido al formalismo de Dirac, el potencial efectivo es un operador matricial 4×4 y el pseudoorbital es una función tetracomponente.

χ_v^R tendrá, por tanto, dos componentes radiales que se designarán como $\chi_p(r)$, componente grande, y $\chi_q(r)$, componente pequeña, cuya obtención exige resolver una ecuación radial del tipo [3.39], es decir:

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} \chi_p(r) \\ \chi_q(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\kappa_v}{r} & \frac{2}{\alpha} + \alpha[\epsilon_v - \hat{V}_Q^{EFR}(r)] \\ -\alpha[\epsilon_v - \hat{V}_P^{EFR}(r)] & \frac{\kappa_v}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_p(r) \\ \chi_q(r) \end{pmatrix} \quad [4.16]$$

donde $\hat{V}_P^{EFR}(r)$ y $\hat{V}_Q^{EFR}(r)$ son las correspondientes componentes radiales del potencial efectivo actuando sobre $\chi_p(r)$ y $\chi_q(r)$, respectivamente.

Una seria complicación inherente a este formalismo es que la condición de ausencia de nodos que ha de exigirse a la pseudofunción de valencia (ver apartado 1.5), no puede satisfacerse, pues no es posible eliminar simultáneamente los nodos en ambas componentes de la función de onda relativista. La solución a esta dificultad viene sugerida por las consideraciones expuestas en el capítulo 3 relacionadas con el papel que desempeñan $P(r)$ y $Q(r)$ en la región de valencia. Puesto que se puso claramente de manifiesto que los efectos asociados con la componente pequeña en la región atómica

externa es insignificante, se introdujo como aproximación que la $\chi_q(r)$ puede ignorarse.

En consecuencia, eliminando la componente pequeña en [4.16] y utilizando la notación introducida en el capítulo 3, se obtiene una ecuación radial del tipo:

$$\left\{ \hat{h}_{nr}(r) + \hat{h}_{mv}(r) + \hat{h}_d(r) + \hat{h}_{so}(r) + \hat{h}[O(\alpha^4)] \right\} \chi_p(r) = \epsilon_v \chi_p(r) \quad [4.17]$$

donde, junto a los términos principales no relativista, \hat{h}_{nr} , de masa-velocidad, \hat{h}_{mv} , de Darwin, \hat{h}_d y spin-orbita, \hat{h}_{so} , el último factor $\hat{h}[O(\alpha^4)]$ agrupa a todas las contribuciones en α^4 . Cuando se omite este término, la expresión [4.17] es correcta al orden α^2 ; sin embargo, el valor propio de valencia ϵ_v , obtenido en un tratamiento DHF, incluye todas las contribuciones en α^4 . Con todo, en un estudio de la región atómica externa, no tienen por qué considerarse de forma explícita los efectos relativistas que se originan en el core. Recuerdese (apartado 3.6) que la práctica totalidad de esos efectos han de ser adscritos al core, con lo que pueden ser incorporados en el potencial efectivo \hat{V}^{EPR} que se construya.

Tras eliminar la componente pequeña, el formalismo ha sido reducido a un modelo bicomponente (dos componentes angulares asociadas a la función radial $\chi_p(r)$) y el potencial efectivo radial total coincide, pues, con $\hat{V}_p^{EPR}(r)$. Además, la interacción spin-órbita será tratada por separado como corrección a las soluciones de orden cero, lo que constituye la práctica habitual.

Con esas consideraciones, la ecuación radial puede expresarse en la forma:

$$[\hat{h}_{nr}(r) + \hat{U}^{EFR}(r)] \chi_p(r) = \epsilon_v \chi_p(r) \quad [4.18]$$

donde

$$\hat{h}_{nr} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \quad [4.19]$$

y

$$\begin{aligned} \hat{U}^{EFR}(r) &= \hat{V}^{EFR}(r) + \hat{h}_{mv}(r) + \hat{h}_d(r) = \\ &= \hat{V}^{PKGR} + \sum_c (\hat{\mathcal{I}}_c - \hat{\mathcal{E}}_c) + \hat{h}_{mv}(r) + \hat{h}_d(r) \end{aligned} \quad [4.20]$$

La ecuación general de valores propios de la pseudofunción de onda total χ_v^R (incluyendo partes radial y angular) es formalmente idéntica a la no relativista (ecuación [1.53]), es decir:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \hat{U}^{EFR}\right) \chi_v^R = \epsilon_v \chi_v^R \quad [4.21]$$

La expresión explícita de las partes radial y angular de la pseudofunción de valencia, en la notación empleada en el apartado 3.1, es:

$$\chi_v^R = N' \frac{1}{r} X_p(r) \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{j+1+m}{2j+2}} Y_{j+1/2}^{m-1/2} \\ \sqrt{\frac{j-m}{2j}} Y_{j-1/2}^{m+1/2} \end{bmatrix} \quad [4.22]$$

Esta fórmula es la parte asociada a la componente grande de la función de onda relativista total [3.44] con el cambio de variable:

$$\chi_p(r) = r \chi_g(r) \quad [4.23]$$

y N' constante de normalización radial determinada por la condición:

$$N'^2 \int_0^{\infty} |\chi_f(r)|^2 r^2 dr = N'^2 \int_0^{\infty} |\chi_p(r)|^2 dr = 1 \quad [4.24]$$

El potencial efectivo \hat{U}^{EFR} incluye además de los efectos usuales del core, los debidos a las correcciones relativistas monoeléctricas.

La generalización para varios electrones de valencia es análoga a la no relativista. Se añade en [4.21] un término debido a la interacción entre pseudoorbitales y orbitales de core. Puesto que se pretende tratar explícitamente sólo los electrones de valencia, pueden incluirse las interacciones core-pseudoorbitales en el potencial efectivo y escribir finalmente:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \hat{U}^{EFR} + \hat{W}_{val}\right) \chi_v^R = \epsilon_v \chi_v^R \quad [4.25]$$

donde \hat{W}_{val} representa la suma de las interacciones entre los distintos pseudoorbitales de valencia (términos de Coulomb y de canje).

La siguiente etapa del proceso es la construcción del pseudoorbital. Como se discutió en el apartado 1.5, ha de cumplir dos condiciones:

A) χ_v^R debe coincidir con la función de onda original en la región de valencia a partir de un cierto valor de r cuya determinación se describirá en el apartado 4.4.2. Puesto que se omite la contribución de la componente pequeña, debe imponerse sólo la condición de que se reproduzca la componente grande de valencia $P_v(r)$.

B) La función χ_v^R debe carecer de nodos, pues de lo contrario aparecerían singularidades en el potencial \hat{U}^{EFR} , ya que su generación se consigue invirtiendo la ecuación [4.25].

Con estas condiciones y la forma general para la transformación del pseudoorbital dada por las fórmulas [4.9] y [4.10], existe aún considerable libertad en la elección de un tipo concreto de función para χ_v^R . Como se vio en el tratamiento no relativista, existen varios procedimientos para construir el pseudoorbital. Con ligeras modificaciones, la mayoría de ellos son aplicables en un contexto relativista de potenciales efectivos. En el modelo expuesto en el presente capítulo, seguiremos la prescripción de Christiansen (2) en la construcción del pseudoorbital, es decir, la parte radial de χ_v^R se expresará en la forma:

$$\chi_v^R(r) = F_v(r) + F(r) \quad [4.26]$$

siendo $F_v(r)$ la función radial de valencia, obtenida mediante un cálculo atómico DHF, y $F(r)$ una función a determinar mediante la condición de que cancele las oscilaciones radiales en la región de core de la función $F_v(r)$, eliminando así los nodos de la misma. $F(r)$ tiende suavemente a cero en la región atómica externa.

Tras la determinación del pseudoorbital, el potencial efectivo se obtiene mediante la ecuación [4.25]. Si se escribe esa expresión introduciendo la notación correspondiente a la dependencia de los números cuánticos n, l y j :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + \hat{U}^{EFR} + \hat{V}_{val}\right) \chi_{nelj} = \epsilon_{nelj} \chi_{nelj} \quad [4.27]$$

se aprecia claramente que el potencial efectivo \hat{U}^{EFR} será diferente según los valores de ℓ y j en $\chi_{n\ell j}$. Si en el tratamiento no relativista aparecía una ℓ -dependencia del potencial, ahora la existencia de dos posibles valores de j para cada ℓ obliga a incluir la doble dependencia con ambos números cuánticos.

Se define, por tanto, el potencial ℓ, j -dependiente como:

$$\hat{U}_{\ell j}(r) = \{\hat{U}^{EFR} \chi_{n\ell j}(r)\} / \chi_{n\ell j}(r) \quad [4.28]$$

donde $\chi_{n\ell j}(r)$ representa la parte radial de $\chi_{n\ell j}^R$ (ver ecuación [4.23]), y que se obtendrá invirtiendo [4.27]:

$$\hat{U}_{\ell j}(r) = \epsilon_{n\ell j} + Z/r + \{(\nabla^2/2 - W_{val})\chi_{n\ell j}(r)\} / \chi_{n\ell j}(r) \quad [4.29]$$

El potencial total se expresa en forma de estas funciones radiales y de operadores de proyección de momento angular apropiados. Análogamente al esquema no relativista, se expresa \hat{U}^{EFR} como:

$$\hat{U}^{EFR} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=\ell-\frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}} \sum_{m=-j}^j \hat{U}_{\ell j}(r) |\ell j m\rangle \langle \ell j m| \quad [4.30]$$

4.2 EL POTENCIAL EFECTIVO RELATIVISTA ℓ -DEPENDIENTE.

En un cálculo molecular totalmente relativista, la forma funcional [4.30] del potencial, con la doble dependencia de los números cuánticos ℓ y j , sería la apropiada. Sin embargo, tras haber discutido la importancia de los efectos relativistas

directos (independientes del core) en los electrones de valencia, parece evidente que, para el estudio de las moléculas, bastará con introducir tales efectos a través del core. Por consiguiente, será preciso encontrar una expresión ℓ -dependiente de \hat{U}^{EFR} con el fin de que resulte compatible con los esquemas de cálculo usuales. La forma [4.30] se mantendrá, sin embargo, en tratamientos de interacción spin-órbita o en cálculos relativistas.

Para eliminar la j -dependencia del potencial efectivo, se escribe [4.30] de una manera desarrollada:

$$\hat{U}^{\text{EFR}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-(\ell-1/2)}^{\ell-1/2} \hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) \left| \ell, \ell-1/2, m \right\rangle \left\langle \ell, \ell-1/2, m \right| + \sum_{m=-(\ell+1/2)}^{\ell+1/2} \hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) \left| \ell, \ell+1/2, m \right\rangle \left\langle \ell, \ell+1/2, m \right| \right] \quad [4.31]$$

Utilizando la expresión para la construcción de funciones propias $|\ell, m\rangle$ en términos de las $|lm\rangle$ -ecuación [3.89] (3)-, y considerando que se sigue un formalismo que retiene únicamente los factores angulares asociados a la componente radial grande de Dirac, los operadores de proyección en [4.31] serán:

$$\begin{aligned} \left| \ell, \ell-1/2, m \right\rangle \left\langle \ell, \ell-1/2, m \right| &= \left(\frac{\ell+1/2-m}{2\ell+1} \right) \left| \ell, m-1/2 \right\rangle \left\langle \ell, m-1/2 \right| \\ \left| \ell, \ell+1/2, m \right\rangle \left\langle \ell, \ell+1/2, m \right| &= \left(\frac{\ell+1/2-m}{2\ell+1} \right) \left| \ell, m+1/2 \right\rangle \left\langle \ell, m+1/2 \right| \end{aligned} \quad [4.32]$$

donde los correspondientes coeficientes de Clebsh-Gordan se han expresado en función de ℓ . Introduciendo [4.32] en [4.31]:

$$\begin{aligned} \hat{U}^{\text{EFR}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-(\ell-1/2)}^{\ell-1/2} \hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) \left(\frac{\ell+1/2-m}{2\ell+1} \right) \left| \ell, m-1/2 \right\rangle \left\langle \ell, m-1/2 \right| + \right. \\ \left. + \sum_{m=-(\ell+1/2)}^{\ell+1/2} \hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) \left(\frac{\ell+1/2-m}{2\ell+1} \right) \left| \ell, m+1/2 \right\rangle \left\langle \ell, m+1/2 \right| \right] \end{aligned} \quad [4.33]$$

Resulta fácil comprobar que esta fórmula puede escribirse como:

$$\hat{U}^{EPR} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\sum_{m=-\ell}^{\ell-1} \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) \frac{\ell-m}{2\ell+1} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| + \sum_{m=\ell}^{\ell+1} \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r) \frac{\ell+1-m}{2\ell+1} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| \right] \quad [4.34]$$

Como el término con $m=\ell$ en la primera suma es cero, y lo mismo sucede en la segunda con $m=\ell+1$, se puede agrupar esta expresión en un sólo sumatorio sobre m :

$$\hat{U}^{EPR} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left[\left(\frac{\ell-m}{2\ell+1} \right) \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) + \left(\frac{\ell+1-m}{2\ell+1} \right) \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r) \right] |\ell, m\rangle \langle \ell, m| \quad [4.35]$$

Por la propiedad de cierre de las funciones propias de momento angular:

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=\ell-\frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}} \sum_{m=-j}^j |\ell, j, m\rangle \langle \ell, j, m| = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| = 1 \quad [4.36]$$

puede escribirse [4.35] como:

$$\hat{U}^{EPR} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\ell}{2\ell+1} \right) \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) + \left(\frac{\ell+1}{2\ell+1} \right) \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r) \right] \sum_{m=-\ell}^{\ell} |\ell, m\rangle \langle \ell, m| \quad [4.37]$$

Definamos un potencial efectivo relativista promedio como:

$$\hat{U}_{\ell}^P(r) = \left(\frac{1}{2\ell+1} \right) \left[\ell \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) + (\ell+1) \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r) \right] \quad [4.38]$$

que promedia las contribuciones del desdoblamiento relativista de cada valor de ℓ y que, al igual que en el tratamiento no relativista, depende solamente del número cuántico de momento angular orbital. Introduciendo la definición [4.38] en [4.37] se obtiene, finalmente:

$$\hat{U}^{EPRP} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \hat{U}_{\ell}^P(r) |\ell, m\rangle \langle \ell, m| \quad [4.39]$$

que es una expresión idéntica a la no relativista, con la única diferencia de que para construir este potencial hay que emplear

las dos contribuciones $\hat{U}_{\ell\ell-\frac{1}{2}}(r)$ y $\hat{U}_{\ell\ell+\frac{1}{2}}(r)$.

Análogamente a lo tratado en el apartado 1.7, se modifican las expresiones [4.30] y [4.39] con el fin de limitar la suma sobre ℓ a un número finito de términos. La aproximación introducida en el tratamiento no relativista consistía en suponer que las componentes radiales $\hat{U}_{\ell}(r)$ o $\hat{U}_{\ell j}(r)$ son las mismas para todos los valores de ℓ mayores en una unidad que el máximo de este número cuántico presente en el core. Representando por L dicho número, es decir:

$$L = \max(\ell_{\text{core}}) + 1 \quad [4.40]$$

se supone que:

$$\hat{U}_{\ell}(r) = \hat{U}_L(r) \quad \text{y} \quad \hat{U}_{\ell j}(r) = \hat{U}_{Lj}(r) \quad \forall \ell \geq L \quad [4.41]$$

con $J = L \pm 1/2$. Esta aproximación estará justificada en la medida en que los efectos relativistas en orbitales excitados no sean apreciablemente distintos a los que se tengan en $\ell = L$. Cálculos atómicos realizados por Lee et al. (1) muestran que las correcciones para los orbitales p, d y f son prácticamente idénticas en átomos con electrones de valencia p.

Por tanto, teniendo en cuenta [4.36], es posible escribir el potencial efectivo relativista total en la forma:

$$\hat{U}^{\text{EFR}} = \hat{U}_L(r) + \sum_{\ell=0}^{L-1} \sum_{j=\ell-\frac{1}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}} \sum_{m=-j}^j [\hat{U}_{\ell j}(r) - \hat{U}_L(r)] |\ell j m\rangle \langle \ell j m| \quad [4.42]$$

y su aproximación promedio ℓ -dependiente:

$$\hat{U}^{\text{EFR}} = \hat{U}_L^p(r) + \sum_{\ell=0}^{L-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [\hat{U}_{\ell}^p(r) - \hat{U}_L^p(r)] |\ell m\rangle \langle \ell m| \quad [4.43]$$

donde, análogamente a [4.38]:

$$\hat{U}_L^p(r) = \left(\frac{1}{2L+1}\right) \left[L \hat{U}_{L,L-\frac{1}{2}}(r) + (L+1) \hat{U}_{L,L+\frac{1}{2}}(r) \right] \quad [4.44]$$

De esta forma, el potencial efectivo promediado \hat{U}^{EFRP} incluye todos los efectos relativistas a excepción de la interacción spin-órbita. Su expresión ℓ -dependiente lo hace compatible con los procedimientos de cálculo moleculares no relativistas existentes. La inclusión del acoplamiento spin-órbita se llevará a cabo mediante un operador construido con el potencial efectivo \hat{U}^{EFA} , como se muestra en el siguiente apartado.

4.3 EL POTENCIAL ℓ, j -DEPENDIENTE. INTERACCION SPIN-ORBITA.

La energía de interacción spin-órbita suele obtenerse mediante un cálculo separado; en el formalismo que aquí se presenta, la obtención de dicha energía se consigue fácilmente. En efecto, de la discusión del apartado anterior se desprende que la diferencia entre el potencial efectivo \hat{U}^{EFR} y su promedio \hat{U}^{EFRP} es precisamente la descripción por separado de los subniveles con $j = \ell \pm 1/2$, es decir, el efecto de acoplamiento spin-órbita. Por tanto, definiremos un operador spin-órbita efectivo como:

$$\hat{H}_{so}^{EF} = \hat{U}^{EFR} - \hat{U}^{EFRP} \quad [4.45]$$

La expresión de este operador en términos de funciones radiales y operadores de proyección, será análoga a la fórmula

[4.30] o, tras la aproximación introducida para retener un número finito de términos en ℓ , la [4.42], es decir:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{50}^{EF} &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{j=\ell-1/2}^{\ell+1/2} \sum_{m=j}^j \left[\hat{U}^{EFR}(r) - \hat{U}^{EFP}(r) \right] |\ell, j, m\rangle \langle \ell, j, m| = \\ &= \hat{U}_{L+}(r) - \hat{U}_L^P(r) + \sum_{\ell=0}^{L-1} \sum_{j=\ell-1/2}^{\ell+1/2} \sum_{m=j}^j \left[\hat{U}_{\ell j}(r) - \hat{U}_{L+}(r) - \hat{U}_{\ell}^P + \hat{U}_L^P(r) \right] |\ell, j, m\rangle \langle \ell, j, m| \end{aligned} \quad [4.46]$$

Al aumentar el valor de ℓ , cabe esperar que la diferencia entre el potencial necesario para reproducir el subnivel con $j = \ell + 1/2$ y el correspondiente a $j = \ell - 1/2$, vaya siendo cada vez mas pequeña. Para el máximo, L , podrá suponerse que la diferencia $\hat{U}_{L+}(r) - \hat{U}_L^P(r)$ sea insignificante. Eliminando estos términos y escribiendo los dos posibles valores de j , se puede expresar [4.46] como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{50}^{EF} &= \sum_{\ell=0}^{L-1} \left\{ \left[\hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) - \hat{U}_{\ell}^P(r) \right] \sum_{m=-(\ell-1/2)}^{\ell-1/2} |\ell, \ell-1/2, m\rangle \langle \ell, \ell-1/2, m| + \right. \\ &\quad \left. + \left[\hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) - \hat{U}_{\ell}^P(r) \right] \sum_{m=-(\ell+1/2)}^{\ell+1/2} |\ell, \ell+1/2, m\rangle \langle \ell, \ell+1/2, m| \right\} \end{aligned} \quad [4.47]$$

Introduciendo la definición de $\hat{U}_{\ell}^P(r)$, [4.38], se tendrá:

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) - \hat{U}_{\ell}^P(r) &= \left(\frac{\ell+1}{2\ell+1} \right) \left[\hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) - \hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) \right] \\ \hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) - \hat{U}_{\ell}^P(r) &= \left(\frac{\ell}{2\ell+1} \right) \left[\hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) - \hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) \right] \end{aligned} \quad [4.48]$$

Denominando $\Delta \hat{U}_{\ell}(r)$ a la diferencia entre los dos potenciales $j = \ell \pm 1/2$:

$$\Delta \hat{U}_{\ell}(r) = \hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r) - \hat{U}_{\ell, \ell-1/2}(r) \quad [4.49]$$

e introduciendo estas expresiones en [4.47], se obtiene:

$$\hat{H}_{so}^{EF} = \sum_{\ell=0}^{L-1} \Delta \hat{U}_{\ell}(r) \left[\left(\frac{\ell}{2\ell+1} \right) \sum_{m=-(\ell+1/2)}^{\ell+1/2} |\ell, \ell+1/2, m\rangle \langle \ell, \ell+1/2, m| - \left(\frac{\ell+1}{2\ell+1} \right) \sum_{m=-(\ell-1/2)}^{\ell-1/2} |\ell, \ell-1/2, m\rangle \langle \ell, \ell-1/2, m| \right] \quad [4.50]$$

De esta forma, se ha construido un operador spin-órbita cuya parte radial es precisamente la diferencia entre los dos potenciales $\hat{U}_{\ell j}(r)$. El potencial efectivo relativista total podrá escribirse finalmente como:

$$\hat{U}^{EFR} = \hat{U}^{EFRP} + \hat{H}_{so}^{EF} \quad [4.51]$$

el primer sumando da cuenta de todos los efectos relativistas inducidos por el core y el segundo considera la corrección spin-órbita por separado.

En el apartado 3.3 se puso de manifiesto la enorme complejidad de un tratamiento relativista riguroso en moléculas. Por el contrario, los procedimientos semiempíricos, si bien logran reproducir energías de acoplamiento spin-órbita, es a costa de parametrizaciones particulares y ausencia de fundamento teórico. El operador \hat{H}_{so}^{EF} constituye una interesante alternativa: su deducción cuenta con base teórica y la complejidad de su manejo se mantiene en un nivel muy aceptable.

La principal complicación reside en el cálculo de los elementos de matriz:

$$(H_{so}^{EF})_{mn} = \langle \Phi_m \rho_m | \hat{H}_{so}^{EF} | \Phi_n \rho_n \rangle \quad [4.52]$$

donde $\Phi_{m,n}$ son las partes espaciales de las funciones de base y ρ representan spinores de Pauli, tales que $\rho = \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ o bien $\rho = \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Si el operador [4.50] ha de ser utilizado en la

evaluación de [4.52], será necesaria una representación analítica compatible con el tipo de bases empleadas. Puesto que \hat{H}_{sc}^{EF} se define en función de los potenciales radiales $\hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r)$ y $\hat{U}_{\ell, \ell+1/2}(r)$, el problema estriba en la correcta representación funcional de estos operadores. Las mismas consideraciones pueden hacerse respecto al potencial promedio \hat{U}^{EFRP} .

Al final del presente capítulo se mostrarán energías de acoplamiento spin-órbita calculadas por medio del operador [4.50], teniendo así ocasión de comprobar la calidad del esquema utilizado. Puesto que la exactitud de los resultados dependerá fundamentalmente de $\Delta\hat{U}_{\ell}(r)$ y lo mismo sucederá respecto a \hat{U}^{EFRP} , la construcción de estos operadores expuesta en este capítulo, será la etapa crítica del proceso completo de cálculo molecular, toda vez que las consideraciones relativas a la separación core/valencia y los efectos relativistas han sido ampliamente analizadas en los capítulos 2 y 3.

4.4 GENERACION DEL POTENCIAL EFECTIVO.

4.4.1 INTRODUCCION.

La construcción del potencial efectivo relativista presentado en este trabajo implica cuatro etapas:

I). Obtención de las funciones de onda atómicas relativistas por el método DHF. A partir de la componente radial grande para los electrones de valencia, se construirá el pseudoorbital correspondiente.

II). Transformación pseudoorbital de las funciones obtenidas en la etapa anterior. Generación del potencial efectivo radial ℓ, j -dependiente en forma numérica.

III). Representación analítica del potencial promedio $\bar{U}_\ell^P(r)$ y del potencial diferencia $\Delta\bar{U}_\ell(r)$.

IV). Cálculo de las energías orbitales de valencia en el pseudoátomo. Construcción de un conjunto de base para los electrones de valencia compatible con cada potencial efectivo total \hat{U}^{EFR} .

De esta forma, cada átomo vendrá caracterizado por una serie de potenciales efectivos que describen la acción del core sobre las capas externas y que incluyen implícitamente los efectos relativistas, y un conjunto de funciones de base para describir los orbitales de valencia. La generación de los potenciales en forma analítica y los conjuntos de base optimizados, como podrá apreciarse en este capítulo, requiere un esfuerzo considerable. Por tal motivo, la práctica común hasta la fecha ha sido emplear los conjuntos de base standard de la literatura y utilizar solamente aquellos potenciales que fueran a incluirse en un cálculo molecular determinado. En todos estos casos, poco se ha dicho sobre el procedimiento detallado de construcción de los potenciales, con lo que la ausencia de un esquema completo, especificando los detalles técnicos necesarios, ha dificultado el uso generalizado de un determinado tipo de potencial efectivo en aplicaciones de interés concreto.

Por consiguiente, tras mejorar considerablemente las etapas

de construcción del potencial efectivo existentes, además de presentar un modelo que incorpora ventajas conceptuales adicionales, abordamos en este trabajo la generación sistemática de potenciales efectivos analíticos y conjuntos de base apropiados. Puesto que no se considera primordial la presentación exhaustiva de las tabulaciones para todos los átomos, se expone el tratamiento seguido para los elementos de las tres primeras filas del sistema periódico sin especificación de tablas concretas. Las tabulaciones completas para los átomos Li-Ar han sido publicadas recientemente (4) y próximamente aparecerán las sucesivas.

Conviene mencionar que aun cuando han aparecido varios modelos de pseudopotenciales no relativistas, la bibliografía en que se incluyen efectos relativistas es escasa. Esta omisión es especialmente criticable, pues el objetivo de estos tratamientos es, precisamente, el cálculo de propiedades de moléculas que contienen átomos en los que los efectos relativistas son apreciables. De los modelos relativistas de potenciales efectivos, hasta donde conocemos, tan sólo dos han presentado detalles del procedimiento y las tabulaciones oportunas:

1) El trabajo de Bachelet y colaboradores (5), inscrito en un contexto de estado sólido y elaborado según el formalismo de densidad local. Dadas sus características y objetivos, este modelo es radicalmente diferente del aquí presentado. Sus principales aplicaciones se centran en cristales y semiconductores.

2) El esquema de Hay-Kahn-Wadt (6), semejante al nuestro,

está concebido para aplicaciones en cálculos de estructura electrónica molecular, pero sigue un proceso de ajustes muy diferente y presenta dos deficiencias importantes: por un lado, emplea un pseudoorbital tipo Phillips-Kleinman (recuérdese la discusión al respecto en los apartados 1.5 y 1.6) y, por otro, los potenciales se generan a partir de un cálculo atómico relativista Cowan-Griffin (apartado 3.2), mucho menos preciso que el método DHF y que, además, impide la construcción de potenciales l, j -dependientes, con lo que este tratamiento no permite obtener operadores spin-órbita del tipo [4.50].

Para llegar al procedimiento que se expone a continuación ha sido preciso llevar a cabo una gran cantidad de trabajo preliminar y varias tentativas exploratorias. La siguiente versión puede considerarse definitiva en cuanto al proceso de construcción.

4.4.2 CALCULOS ATOMICOS RELATIVISTAS DHF.

Las funciones monoelectrónicas de valencia (spinors) de cada átomo necesarias para construir los pseudoorbitales, se han obtenido mediante el método numérico de cálculo DHF, expuesto en 3.2. Se ha utilizado el programa multiconfiguracional "DHF" escrito por J.P.Desclaux (7), modificado de forma que se graban en cinta únicamente las componentes radiales grandes $P(r)$ de valencia.

En todos los casos se ha utilizado una sola configuración electrónica de partida. La opción para establecer la función de

onda inicial en el proceso autoconsistente es el uso del potencial Thomas-Fermi que lleva incorporado el propio programa para integrar la ecuación de Dirac. En todos los átomos considerados se ha supuesto un núcleo puntual, es decir, Z en vez de $Z(r)$ en el potencial central $V(r)$. La precisión en las energías monoeléctricas es de 10^{-6} u.a..

Partiendo de la estimación inicial de las funciones radiales, el programa calcula en cada ciclo la solución numérica de las ecuaciones diferenciales acopladas, hasta autoconsistencia. Las soluciones deben satisfacer condiciones de contorno en el origen y en el infinito, ajustar el número de nodos de la componente grande y satisfacer los requerimientos de normalización y ortogonalidad a las funciones con el mismo número cuántico k .

Debido a la naturaleza del procedimiento numérico utilizado para la solución de las ecuaciones diferenciales (7), se emplea el cambio de variable $t = \ln r$. La nube de puntos para la tabulación de las funciones de onda tiene un espaciado constante de 0.05 en esta variable, es decir, la razón entre dos valores consecutivos de la distancia al núcleo es:

$$r(i+1) / r(i) = \exp(0.05)$$

El primer punto de tabulación se escoge como $r(1)=10^{-2} / Z$ en u.a., y el último se fija bajo la condición de que el orbital atómico más difuso presente una amplitud despreciable (menor que 10^{-10}). El programa permite un máximo de 351 puntos por orbital.

Además de imprimir información concerniente al ciclo iterativo, energías monoeléctricas y totales, distintas

integrales y términos de Breit, y valores medios de $\langle r^n \rangle$ ($n=-3, -2, -1, 1, 2, 4$ y 6), el programa graba en cinta los siguientes datos para cada orbital:

- energía orbital
- números cuánticos n y κ
- carga, radio inicial y número de puntos de tabulación
- en cada punto, distancia al núcleo, r , y valor de la función radial $R(r) = rF(r)$.

Atendiendo a las diferentes configuraciones electrónicas de valencia de los átomos tratados, el procedimiento seguido en cada caso para obtener las componentes radiales grandes de valencia, ha sido el siguiente.

* Li y Be. En un primer cálculo DHF se han optimizado los orbitales $1s$ y $2s$ simultáneamente, lo que permite obtener la función $F(r)$ $2s$. A continuación y con el fin de generar los dos potenciales con $\ell = 1$, se ha "excitado" el electrón de valencia al orbital $2p^*$ en primer lugar, y al $2p$ después. Así, los dos potenciales con $\ell = 1$ se obtienen a partir de las configuraciones:

Li : $1s^2 2p^*1$, $1s^2 2p^1$

Be : $1s^2 2s^1 2p^*1$, $1s^2 2s^1 2p^1$

manteniendo congelado el orbital de core $1s$, es decir, reoptimizando solamente el orbital p en cada caso.

* B-Ne. En el cálculo DHF se han optimizado simultáneamente los orbitales $1s$, $2s$, $2p^*$ y $2p$; a continuación se han reoptimizado los orbitales de valencia $2s$, $2p^*$ y $2p$.

manteniendo fijo el core $[1s^2]$. En el boro, se ha utilizado como configuración del estado fundamental $2s^2 2p^1$; un segundo cálculo atómico en la configuración $2s^2 2p^1$ da lugar al otro spinor necesario para la construcción del potencial "p". En los átomos de C, N y O se ha utilizado una configuración electrónica de valencia tal que se mantenga lo mejor posible la razón 2/4 entre las ocupaciones de $2p^*$ y $2p$. Con el fin de determinar el error cometido al considerar una configuración u otra, se ha llevado a cabo un cálculo comparativo en el nitrógeno, utilizando potenciales efectivos generados a partir de $2p^{*2} 2p^1$ y otros contruidos mediante $2p^{*1} 2p^2$. La diferencia en las energías orbitales atómicas es únicamente del 0.004%, y en la energía total es 10 veces menor. Los resultados finales son, pues, muy poco sensibles a este aspecto en estos átomos ligeros.

* Na y Mg. Considerando los fuertes efectos de correlación electrónica en estos átomos (discutidos en 2.6), se ha optado por generar los correspondientes potenciales a partir de una configuración de valencia $2s^2 2p^{*2} 2p^4$, tanto en Na como en Mg, es decir, se ha mantenido el core $[1s^2]$. Con el fin de eliminar implícitamente la correlación se han utilizado como punto de partida los iones Na^+ y Mg^{2+} . En un primer cálculo, se han optimizado todos los orbitales del estado atómico neutro fundamental; los orbitales del core se han mantenido en la sucesiva reoptimización de valencia en los iones. Este procedimiento implica un test apropiado para comprobar la transferibilidad de los cores discutida en los capítulos 1 y 2.

Los resultados que posteriormente se presentarán, apoyan claramente la validez de esa suposición.

* Al-Ar. En estos átomos se ha trabajado con el core [Ne]. Puesto que ahora aparecen en el core orbitales con $\ell = 1$, se ha de obtener un potencial con $L = 2$, lo que implica contar con configuraciones de valencia en las que aparezcan los dos orbitales $3d^*$ y $3d$. Para generar los correspondientes potenciales se ha "excitado" un electrón de valencia al orbital oportuno, empleando las siguientes configuraciones de valencia:

Al : $3s^2 3p^1 3d^*$, $3s^2 3p^1$, $3s^2 3d^{*1}$, $3s^2 3d^1$
 Si : $3s^2 3p^1 3p^1$, $3s^2 3p^1 3d^*$, $3s^2 3p^1 3d^1$
 P : $3s^2 3p^1 3p^2$, $3s^2 3p^1 3p^1 3d^*$, $3s^2 3p^1 3p^1 3d^1$
 S : $3s^2 3p^1 3p^2$, $3s^2 3p^1 3p^1 3d^*$, $3s^2 3p^1 3p^1 3d^1$
 Cl : $3s^2 3p^1 3p^3$, $3s^2 3p^1 3p^2 3d^*$, $3s^2 3p^1 3p^2 3d^1$
 Ar : $3s^2 3p^1 3p^4$, $3s^2 3p^1 3p^3 3d^*$, $3s^2 3p^1 3p^3 3d^1$

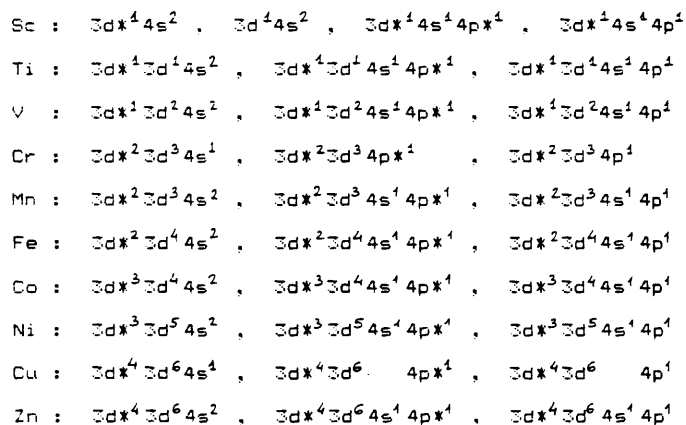
En todos los casos se han mantenido congelados los orbitales del core optimizados en el primer paso.

* K y Ca. Por problemas de correlación análogos, se ha optado por el mismo procedimiento empleado en Na y Mg, es decir, se han generado los pseudoorbitales y potenciales efectivos a partir de los iones K^+ y Ca^{2+} , considerando el core [Ne]. Tras optimizar simultáneamente todos los orbitales de la configuración electrónica del estado fundamental del átomo neutro, se han reoptimizado los orbitales "de valencia" $3s$, $3p^*$ y $3p$ en el ion, manteniendo congelado el core. Para obtener los

potenciales con $\ell = 2$ se han usado las configuraciones:



* Sc-Zn. En estos átomos aparecen también efectos importantes debidos a la correlación core/valencia. Sin embargo, su magnitud, como pudo apreciarse en 2.6, es menor. Por tal motivo, y considerando además que un procedimiento análogo al empleado en K y Ca haría que el número de electrones de valencia fuera excesivo, se ha optado por el core [Ar], y generar los potenciales con $\ell = 0, 1, 2$ a partir de las siguientes configuraciones de valencia:



El procedimiento utilizado para obtener los potenciales con $L=1$ ha consistido en excitar un electrón del orbital 4s al 4p y, luego al 4p. En todos los casos, se han reoptimizado los orbitales de valencia manteniendo congelado el core [Ar]. Con el fin de determinar la influencia de los efectos de correlación, se han construido paralelamente un conjunto de

potenciales efectivos a partir de los iones metálicos Sc^{2+} - Zn^{2+} , mediante los cuales se han recalculado las energías de las configuraciones de valencia $d^n s^2$, $d^{n+1} s^1$ y d^{n+2} . Este análisis se presentará en el apartado 4.5.3. En cálculos moleculares, no obstante emplearemos los potenciales de los átomos sin ionizar por las razones apuntadas más arriba.

4.4.3 TRANSFORMACION PSEUDOORBITAL OBTENCION DEL POTENCIAL EFECTIVO NUMERICO.

La transformación pseudoorbital utilizada puede representarse esquemáticamente en la forma:

$$\chi_v^R(r) = P_v(r) + F(r) \quad [4.53]$$

$P_v(r)$ es la componente radial grande de valencia calculada en la etapa anterior mediante el procedimiento DHF y $F(r)$ es la función responsable de que $\chi_v^R(r)$ sea suave, sin nodos, y tienda a cero con la distancia. Esta transformación fue introducida por P.A.Christiansen en 1979 (2); en el presente trabajo se ha modificado el método original de determinar $F(r)$.

La función $F(r)$ debe cancelar las oscilaciones de la función de onda de valencia, así como garantizar el comportamiento correcto de la misma; puesto que las oscilaciones tienen lugar en la región de core, y dado que la forma exacta de $\chi_v^R(r)$ en dicha zona no es importante, la función $F(r)$ puede representarse en forma de un desarrollo polinómico que cumpla las condiciones de suavidad impuestas, en

valores de r menores que un cierto radio de ajuste r_{aj} . Este valor de la distancia radial determina el punto a partir del cual $\chi_v^R(r)$ y $P_v(r)$ coinciden exactamente. Así pues, el pseudoorbital queda definido como:

$$\chi_v^R(r) = \begin{cases} \sum_i a_i r^{m+i} & , \quad r \leq r_{aj} \\ P_v(r) & , \quad r \geq r_{aj} \end{cases} \quad [4.54]$$

Se ha seguido la recomendación de Christiansen tomando $m = \ell + 2$, siendo ℓ el número cuántico de momento angular orbital. Se ha utilizado un desarrollo polinómico de 7 términos cuyos coeficientes quedan determinados por las condiciones de ajustar el valor de la función $P_v(r)$ y sus cinco primeras derivadas, junto con el requerimiento de normalización para $\chi_v^R(r)$. Así pues:

$$\chi_v^R(r) = \sum_{i=0}^6 a_i r^{\ell+2+i} \quad , \quad r \leq r_{aj} \quad [4.55]$$

El valor de r_{aj} es muy importante en este procedimiento, pues implícitamente determina una división en regiones atómicas bien diferenciadas. Se va a definir r_{aj} como el más bajo valor de r para el cual puede obtenerse un ajuste polinómico a $P_v(r)$ que no tenga más de dos inflexiones en el rango completo de distancias $0 < r < \infty$. Se ha procedido a una búsqueda sistemática de ajustes en un cierto intervalo de puntos alrededor del máximo de la función $P_v(r)$. En todos los átomos estudiados se encuentra que r_{aj} se sitúa muy próximo al r del máximo en $rP_v(r)$. De esta manera el número de inflexiones en el ajuste obtenido determina sin ambigüedad el proceso para establecer el valor de r_{aj} .

Si bien el significado de r_{aj} es dependiente del procedimiento expuesto, resulta contener cierta información respecto a la división en regiones de core y de valencia, como pudo apreciarse en 2.6, donde se encontró una excelente correlación entre r_{aj} y los r_{mLn} definidos en el estudio de Politzer-Farr.

Tras la construcción del pseudoorbital en la forma [4.54], el potencial efectivo se obtiene numéricamente según la expresión [4.29]:

$$\hat{U}_{lj}(r) = \epsilon_{nlj} + \frac{Z}{r} + \frac{(\nabla^2/2) \chi_{nlj}(r)}{\chi_{nlj}(r)} - \frac{\hat{W}_{val} \chi_{nlj}(r)}{\chi_{nlj}(r)} \quad [4.56]$$

el último término sólo está presente en situaciones con más de un electrón de valencia. De esta manera, se genera una tabla numérica de valores de $\hat{U}_{lj}(r)$ para un conjunto de puntos inicialmente fijado en DHF.

Tanto la transformación pseudoorbital como la generación del potencial se llevan a cabo mediante el programa de cálculo SCREF construido a partir de subrutinas específicas escritas en este trabajo junto con otras referentes a procedimientos numéricos convencionales -ajustes polinómicos, derivadas e integrales numéricas, etc.-. Los distintos pasos del programa, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 4.1, son los siguientes:

a). Tras leer las opciones que van a seleccionar las etapas subsiguientes, el programa SCREF lee los datos referentes a cada orbital de valencia, almacenados en cinta por DHF. Tales datos, además de los valores de r y de $rP_v(r)$ para una red de

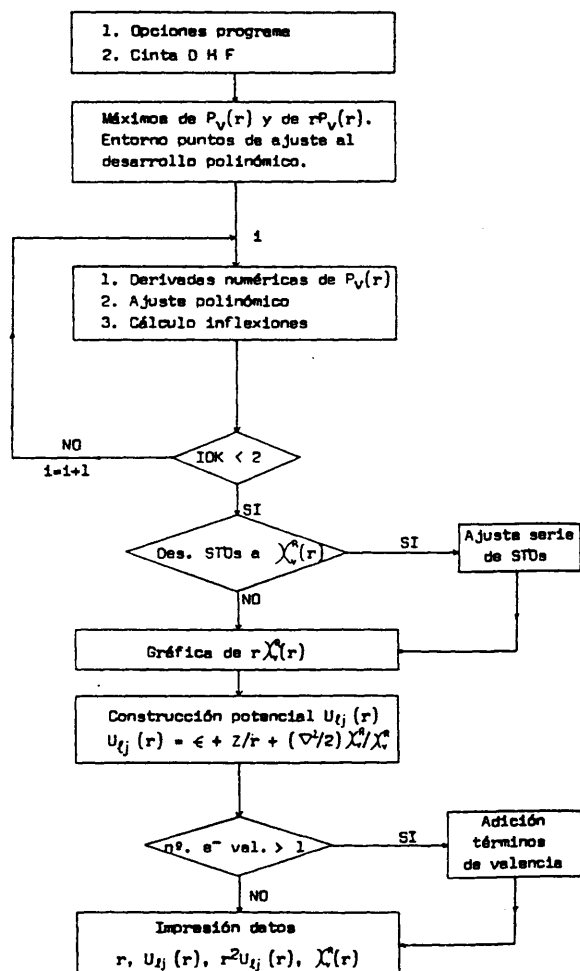


Figura 4.1 - Diagrama de flujo del programa SCREP para llevar a cabo la construcción del pseudoorbital y del potencial efectivo radial ℓ, j -dependiente, en forma numérica. (IOK es el número total de inflexiones en el pseudoorbital generado).

puntos establecida, incluyen la energía orbital ϵ_{nlj} , y los números cuánticos n , l y κ de cada función de valencia.

b). Con los valores anteriores, el programa determina el máximo de $P_v(r)$ y de $rP_v(r)$. En un intervalo alrededor del primer máximo, se selecciona un conjunto de puntos $(r, P_v(r))$ entre los dos máximos más externos. En cada punto del intervalo fijado se procede a ajustar un desarrollo polinómico del tipo [4.55] a la función $P_v(r)$, para lo cual se requieren los valores de las cinco primeras derivadas, calculadas numéricamente (el programa permite utilizar desarrollos polinómicos más cortos, para los cuales sólo se utilizan tres o cuatro derivadas). Junto con la condición de normalización y el valor de la propia función $P_v(r)$, se obtiene el polinomio [4.55]. A continuación se comprueba el número de inflexiones resultantes; si se obtienen más de dos en todo el rango de valores de r , se repite todo el ciclo para el siguiente punto del intervalo. El proceso continúa hasta que se obtiene un ajuste con no más de dos inflexiones. De esta manera, queda garantizada la suavidad de la función polinómica obtenida.

Ocasionalmente, no ha sido posible encontrar un ajuste que cumpla las condiciones citadas. En tal caso, el programa reduce el grado del polinomio. De los 28 átomos estudiados tan sólo en 4 ha sido necesario llevar a cabo esta variante.

Como se ha dicho, el punto para el cual se consigue el ajuste con las condiciones de suavidad deseadas, es el parámetro representado por r_{aj} , radio de ajuste. El valor de esta distancia resulta estar muy próximo al del máximo principal de $rP_v(r)$.

c). Con el ajuste polinómico de la etapa anterior se obtiene el pseudoorbital $\chi_{nlj}(r)$ en el intervalo de distancias radiales $0 < r < r_{aj}$. A partir de este último punto, el pseudoorbital se toma como la función $P_v(r)$, calculada por el método DHF. De esta manera SCREF fija numéricamente el pseudoorbital. El programa permite realizar opcionalmente un ajuste del pseudoorbital numérico en forma de desarrollo de Slater, utilizando un número de términos elegido como entrada al programa.

En cualquier caso, con el fin de ilustrar la ausencia de nodos y la suavidad del pseudoorbital, el programa dibuja una gráfica de $r \chi_{nlj}(r)$ en función de r .

d). La siguiente etapa consiste en generar el potencial efectivo $\hat{U}_{lj}(r)$ a partir del pseudoorbital $\chi_{nlj}(r)$, para lo cual se procede, en primer lugar, a renormalizar éste en todo el rango de r .

Para cada pseudoorbital se calcula numéricamente el valor de $\epsilon_{nlj} = Z/r$ en cada punto. A continuación, una subrutina realiza las derivadas segundas numéricas correspondientes al término $(\nabla^2/2) \chi_{nlj}(r)$, con lo que para cada punto, se obtiene el potencial formado por las contribuciones:

$$\hat{U}_{lj}(r) = \epsilon_{nlj} + \frac{Z}{r} + \frac{(\nabla^2/2) \chi_{nlj}(r)}{\chi_{nlj}(r)} \quad [4.57]$$

En el caso más general en que existan varios electrones de valencia, ha de añadirse el término:

$$- \left\{ \hat{W}_{val} \chi_{nlj}(r) \right\} / \chi_{nlj}(r) \quad [4.58]$$

para lo cual el programa SCREF calcula las integrales numéricas

de Coulomb y de canje correspondientes a la interacción entre los diferentes pseudoorbitales de valencia.

e). Finalmente, el programa da salida a los valores numéricos tabulando los siguientes datos:

1 - Valor de r : conjunto de puntos inicialmente establecido en la etapa DHF del proceso.

2 - Valor de $\hat{U}_{lj}(r) - Z_c/r$: resulta conveniente restar la contribución Z_c/r con el fin de integrar en el potencial efectivo todos los efectos debidos al core. En tal caso, el potencial electrostático que debe figurar en la ecuación de valores propios general [4.27] es Z_v/r , carga de valencia, en vez de la carga nuclear total. Por otro lado, considerando el comportamiento asintótico ya comentado, $\hat{U}_{lj}(r) \rightarrow Z_c/r$ cuando $r \rightarrow \infty$, la expresión tabulada, que podemos denotar como \hat{V}_{lj} :

$$\hat{V}_{lj}(r) = \hat{U}_{lj}(r) - Z_c/r \quad [4.59]$$

tiende suavemente a cero, como es de desear con vistas al procedimiento de representación analítica que será seguido a continuación.

3 - Valor de $r^2[\hat{U}_{lj}(r) - Z_c/r]$: este dato será el punto de partida de la siguiente etapa, a saber, la representación analítica del potencial. Por razones de estabilidad numérica que serán tratadas en 4.4.3, es conveniente trabajar con el valor [4.59] multiplicado por r^2 para desarrollar un procedimiento de ajuste apropiado.

4 - Valor del pseudoorbital $\chi_{nlj}(r)$ en todos los puntos, calculado según se ha expuesto en este apartado.

El comportamiento de los pseudoorbitales y potenciales

efectivos obtenidos es muy similar en todos los átomos estudiados. Como ilustración del procedimiento expuesto, se analizan resultados en el átomo más sencillo de los tratados, el litio.

En la gráfica 4.2 se muestran las funciones correspondientes al orbital 2s del Li. En trazo continuo se ha dibujado la componente radial grande obtenida en el cálculo previo DHF; en trazo discontinuo el pseudoorbital en la región interna calculado mediante el ajuste polinómico [4.55]. La suavidad de la función en el rango completo de r es evidente; en la región de core existe únicamente una inflexión de la función en el punto $r = 0.466$ u.a.. Aunque a la escala del dibujo no es posible distinguir el punto exacto de ajuste, r_{aj} , el valor obtenido en el programa SCREP es 2.576 u.a.

En la tabla 4.1 se recogen los coeficientes del desarrollo

TABLA 4.1

Coeficientes del polinomio $X_b(r)$ para el átomo de litio. Punto de ajuste: $r_{aj} = 2.575948$ u.a.		
a_0	0.54269518	
a_1	-0.79413992	
a_2	0.62832462	
a_3	-0.30692464	
a_4	0.089876354	
a_5	-0.014364266	
a_6	0.0096249177	
Valor de la función.		
r (u.a.)	$F(r)$ (DHF)	$X(r)$ (polinomio)
2.330814	0.47535181	0.47535580
2.450317	0.49001813	0.49001847
2.575948	0.50224355	0.50224355

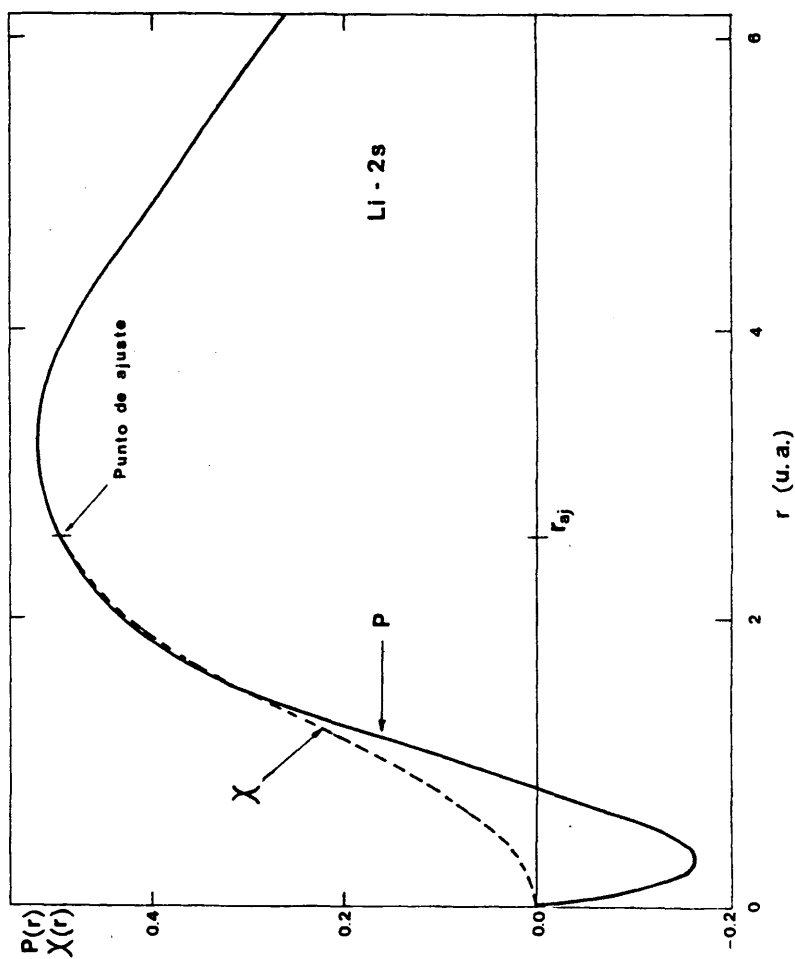


Figura 4.2 - Componentes radiales de la función relativista DHF $-P(r)-$ y del pseudoorbital $-X(r)-$, para el orbital $2s$ del átomo de litio. El punto de ajuste r_{aj} es el valor de r a partir del cual $P(r)$ y $X(r)$ coinciden exactamente.

polinómico para este orbital. Con el fin de poner de manifiesto la satisfactoria precisión de esta etapa del proceso, se muestran igualmente en la tabla los valores calculados de la función [4.55] en la inmediata vecindad de r_{aj} . El error respecto a la función numérica relativista es del orden de 1×10^{-6} .

A este nivel de desarrollo del proceso, se dispone ya de los potenciales efectivos en forma numérica. Puesto que el potencial efectivo total \hat{U}^{EFA} está compuesto por diferentes términos radiales $\hat{U}_{\ell j}(r)$, según los valores de ℓ y j , se han representado en las figuras 4.3.1 - 4.3.5 las curvas de los potenciales en la forma:

$$\hat{U}_{\ell}^p(r) - Z/r \equiv \hat{U}_{\ell}^p(r) - Z_v/r \quad [4.60]$$

para lo cual se han utilizado los promedios sobre j , expresión [4.38]. El potencial escrito en esta manera incluye el término de atracción nuclear, por lo que puede contemplarse [4.60] como un potencial atómico total que actúa sobre los electrones de valencia (no se incluye aquí el operador spin-órbita).

Se muestra en las gráficas los diversos potenciales en la forma [4.60] para todos los átomos de las dos primeras filas del sistema periódico. Puede apreciarse el correcto desplazamiento de los mínimos de las curvas del potencial hacia valores más bajos de r a medida que aumenta el número atómico en una fila. Según aumenta r y, puesto que $\hat{U}_{\ell}^p \rightarrow 0$, el potencial de valencia total tiende al correspondiente término electrostático, $-Z_v/r$, como queda claramente patente en las gráficas.

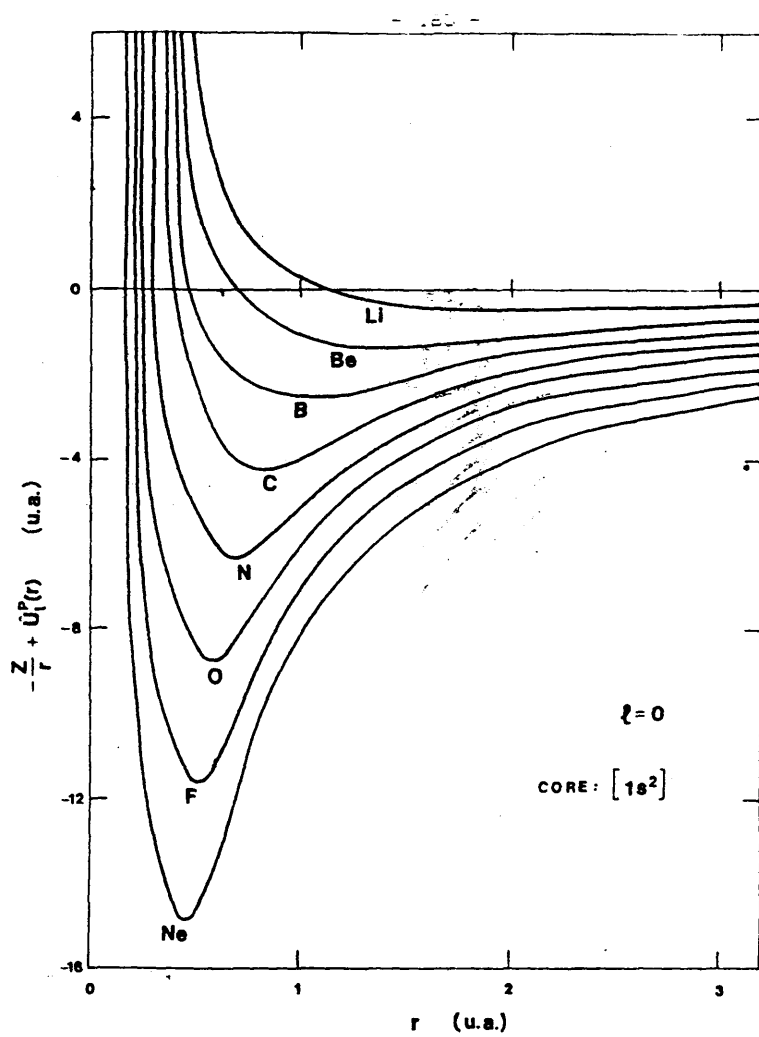


Figura 4.3.1 - Componentes $l=0$ de los potenciales efectivos radiales promedio correspondientes a los átomos de la primera fila del sistema periódico.

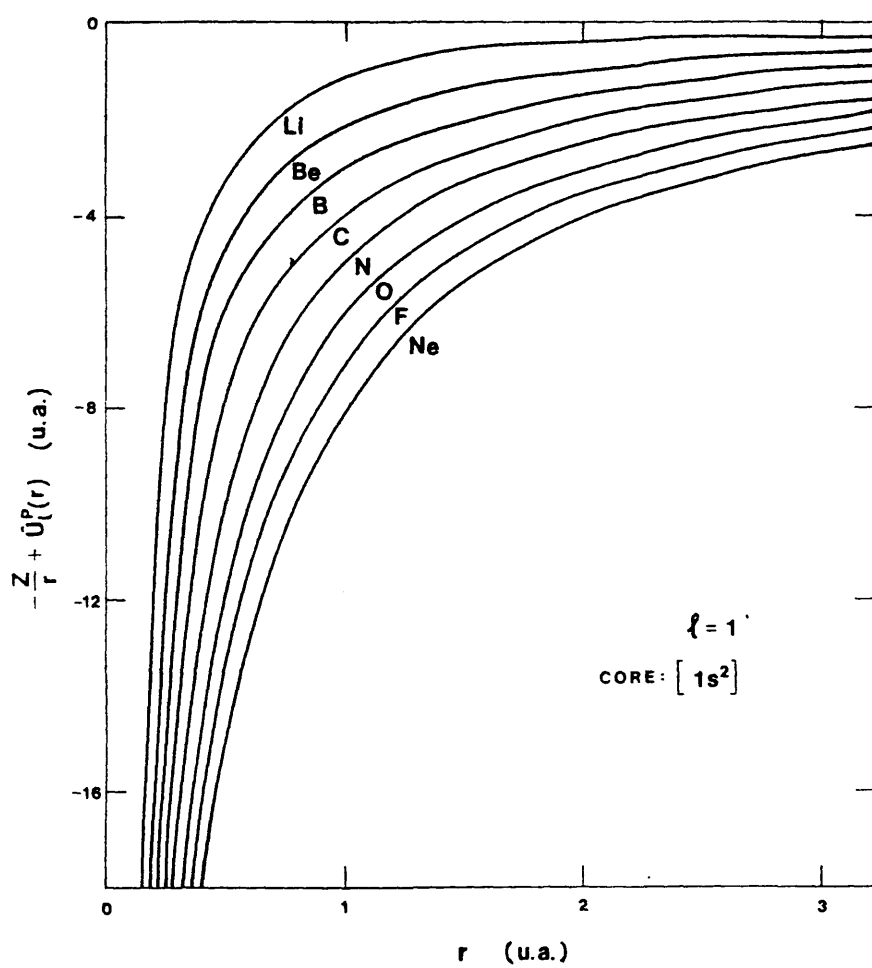


Figura 4.3.2 - Componentes $l=1$ de los potenciales efectivos radiales promedio correspondientes a los átomos de la primera fila del sistema periódico.

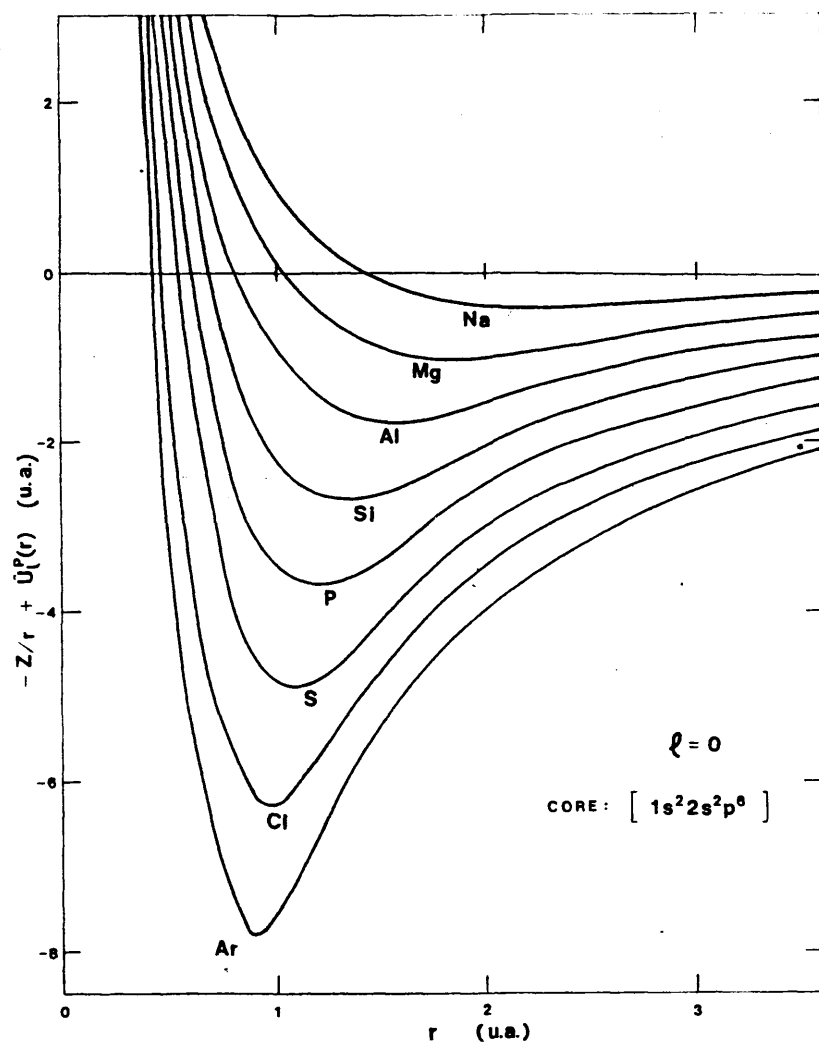


Figura 4.3.3 - Componentes $l=0$ de los potenciales efectivos radiales promedio correspondientes a los átomos de la segunda fila del sistema periódico.

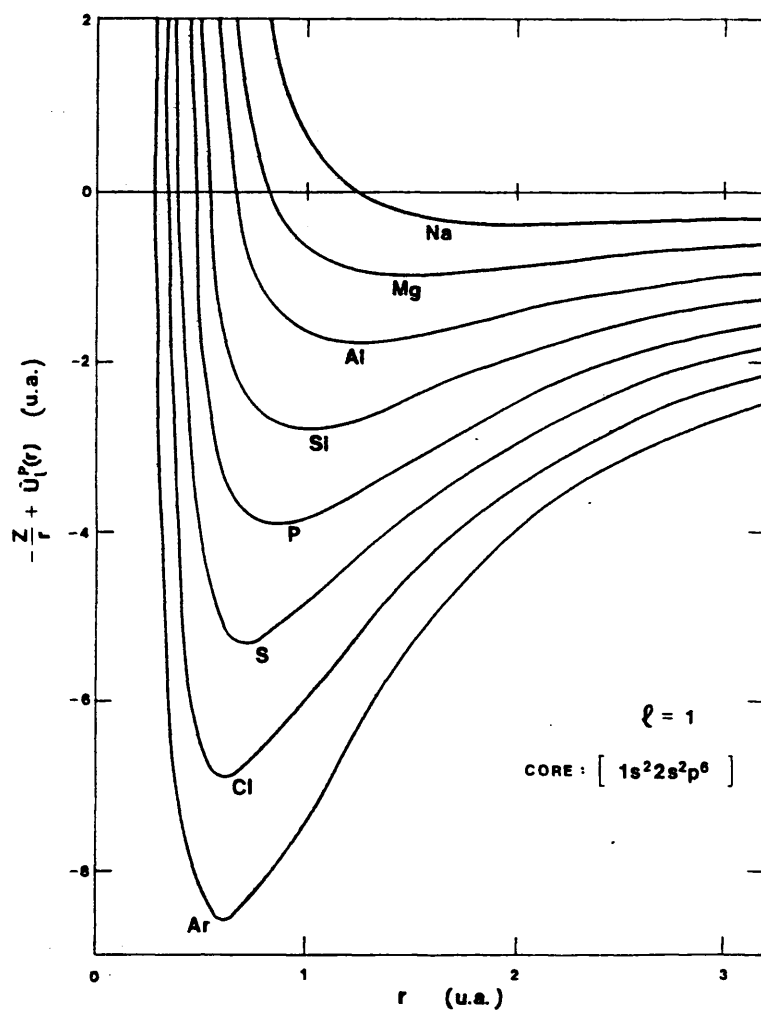


Figura 4.3.4 - Componentes $l=1$ de los potenciales efectivos radiales promedio correspondientes a los átomos de la segunda fila del sistema periódico.

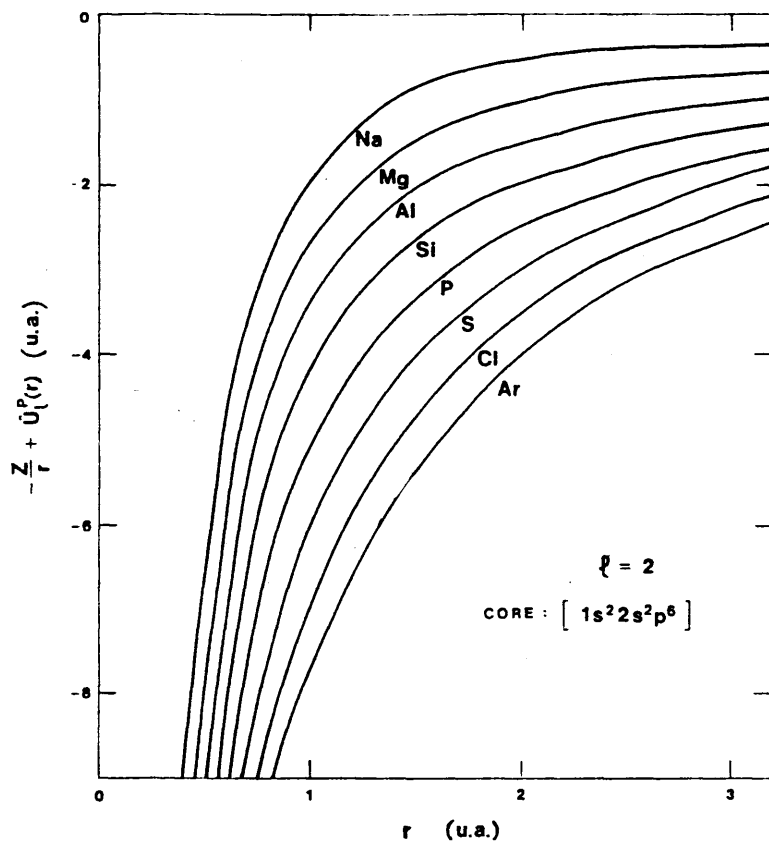


Figura 4.3.5 - Componentes $l=2$ de los potenciales efectivos radiales promedio correspondientes a los átomos de la segunda fila del sistema periódico.

Se aprecia también el carácter puramente atractivo de los potenciales $\hat{V}_L^P(r)$. Como se expuso en el capítulo 1 y en el apartado 4.1, esos potenciales solamente contienen los términos de Coulomb y de canje junto con el potencial electrostático nuclear, careciendo, por tanto, del factor repulsivo de Phillips-Kleinman generalizado, \hat{V}^{PKR} , responsable de evitar el colapso de los electrones de valencia en el core.

4.4.4 REPRESENTACION ANALITICA DEL POTENCIAL EFECTIVO.

Dado que el objetivo último del formalismo que se está presentando es su aplicación en cálculos moleculares, será preciso encontrar una representación del potencial efectivo que permita evaluar eficientemente las integrales moleculares relativas al mismo. En principio, la forma numérica del potencial podría utilizarse en el cómputo de esas integrales, pero la complejidad y el tiempo de cálculo inherentes a un procedimiento numérico de esas características, limitaría seriamente la utilidad del modelo. Se ha demostrado que el tiempo de cómputo requerido para la evaluación numérica de las integrales monoeléctricas del potencial efectivo es comparable al necesario en integrales bielectrónicas moleculares (8), al menos si se usan algoritmos convencionales.

La conveniencia de una representación analítica parece, pues, evidente. El tipo de funciones elegido para tal

representación dependerá de las exigencias del cálculo, pero, de cualquier manera, ello no constituye una restricción del procedimiento. Dado que la inmensa mayoría de los cálculos moleculares ab initio hacen uso de bases gaussianas, se ha escogido para los potenciales un desarrollo del tipo:

$$\sum_k C_k r^{n_k} \exp(-\sum_k r^2) \quad [4.61]$$

De esta forma, las integrales moleculares que han de calcularse con este potencial, no difieren formalmente del resto del esquema general de cómputo. Si el potencial efectivo va a utilizarse en su forma analítica, la calidad del ajuste a la serie [4.61] será muy importante. En principio, puede lograrse una precisión creciente aumentando el número de términos en ese desarrollo, pero se ha de tener presente que el número de integrales moleculares del potencial, en tal caso, también crecerá. Así pues, parece razonable buscar un compromiso entre la calidad del ajuste y un desarrollo analítico lo bastante reducido como para mantener su manejo dentro de límites convenientes. Se expone seguidamente el proceso de representación analítica del potencial efectivo.

Como se ha visto, el potencial total es suma de un término promedio \bar{U}^{EFP} , definido mediante las ecuaciones [4.38] y [4.43], y un operador spin-órbita, expresiones [4.49] y [4.50]. Las expresiones de los potenciales radiales necesarios son:

$$\hat{U}_\ell^p(r) = (1/2\ell+1) [\ell \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) + (\ell+1) \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r)] \quad [4.62]$$

$$\Delta \hat{U}_\ell(r) = \hat{U}_{\ell, \ell+\frac{1}{2}}(r) - \hat{U}_{\ell, \ell-\frac{1}{2}}(r) \quad [4.63]$$

donde las componentes $\hat{U}_{\ell j}(r)$ son los potenciales numéricos

construidos en la etapa anterior del proceso.

Como se discutió en el capítulo 1, el potencial se comporta cerca del núcleo como r^{-2} . La región positiva de los potenciales con $\ell \ll L$, en el rango de valores bajos de r , representa una componente repulsiva que mantiene a los electrones de valencia alejados del core atómico. Las figuras 4.3 han mostrado que esa parte positiva del potencial decae rápidamente con la distancia radial. Por tanto, debe esperarse que el potencial analítico, en su forma [4.60], incluya términos con r^{-2} , r^{-1} y r^0 , es decir, $n_k = -2, -1$ y 0 . Debido a ese comportamiento, el proceso de ajuste presenta fuertes inestabilidades numéricas en la región de core. Sin embargo, esta dificultad puede evitarse ajustando el potencial en la forma:

$$r^2[\hat{U}_\ell^p(r) - (Z_c/r)] = r^2\hat{V}_\ell^p(r) \quad [4.64]$$

con lo cual, solamente se tienen potencias positivas de r , es decir, $n_k = 0, 1$ y 2 . La aparición del término Z_c/r ha sido anteriormente justificada por el comportamiento asintótico del potencial efectivo cuando $r \rightarrow \infty$. La forma [4.64] resulta ser numéricamente estable para todo r y decae suavemente a cero cuando la distancia aumenta. En consecuencia, el ajuste analítico se ha realizado en la forma:

$$r^2\hat{V}_\ell^p(r) = r^2[\hat{U}_\ell^p(r) - (Z_c/r)] = \sum_k C_{k\ell} r^{n_{k\ell}} \exp(-\zeta_{k\ell} r^2) \quad [4.65]$$

donde se ha introducido el subíndice ℓ en los parámetros del ajuste para representar la dependencia angular de cada serie [4.60].

La red de puntos utilizados en los ajustes es la determinada en la etapa numérica precedente, pero conviene examinar con cierta atención el comportamiento del potencial en el rango de valores elevados de r . Se encuentra en esa región que el potencial efectivo presenta algunos valores positivos residuales, carentes de sentido alguno. La explicación de tales irregularidades es que, puesto que el operador $\hat{U}_{\ell j}(r)$ se genera invirtiendo ecuaciones atómicas en las que el pseudoorbital aparece en el denominador, en aquellas regiones en que la amplitud de $\chi_{n\ell j}(r)$ sea despreciable, se originarán inestabilidades numéricas.

Por otro lado, $\hat{U}_{\ell}^p(r) - Z_c/r$ tiende a cero más deprisa que $1/r$. Si bien el comportamiento atractivo residual del potencial tiene poco efecto sobre los orbitales de un mismo centro (la amplitud de los mismo es prácticamente nula), puede ejercer cierta acción atractiva sobre orbitales de otros centros en una molécula, que no sería sino un mero artificio del procedimiento de cálculo.

Por tales razones, parece indicado forzar al potencial en esa región externa a anularse, es decir:

$$r^2 \hat{U}_{\ell}^p(r) = r^2 [\hat{U}_{\ell}^p(r) - (Z_c/r)] = 0, \quad r \geq r(\max) \quad [4.66]$$

donde $r(\max)$ es el máximo valor de r para el cual el potencial efectivo numérico puede considerarse estable y correctamente comportado. En todos los átomos estudiados, se han encontrado valores de $r(\max)$ lo suficientemente elevados como para garantizar que los potenciales han caído por debajo de 10^{-4} - 10^{-5} u.a.

Por inspección de las tabulaciones de cada potencial, pueden apreciarse claras fluctuaciones numéricas con valores próximos a cero, para ciertas distancias radiales elevadas. Se ha elegido $r(\max)$ como el primer punto de tales regiones; los resultados atómicos finales resultan ser insensibles a la elección de $r(\max)$.

Los ajustes [4.65] han sido llevados a cabo por medio del programa EFFIT, compuesto por rutinas especialmente escritas para este trabajo, junto con procedimientos numéricos standard, principalmente el programa STEFIT (9) que realiza un ajuste no lineal mediante un proceso iterativo, bajo restricciones iniciales arbitrarias. Todo el ajuste se lleva a cabo dentro de la técnica de mínimos cuadrados, utilizando el criterio estadístico χ^2 , es decir, minimizando:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(V(i)_{\text{ajustado}} - V(i)_{\text{numérico}})^2}{V(i)_{\text{numérico}}} \quad [4.67]$$

Las etapas para obtener la representación analítica mediante el programa EFFIT son las siguientes.

a). Junto con diferentes opciones de entrada y el número de términos del desarrollo [4.65], el programa lee en un fichero preparado al efecto los valores numéricos de r y $\hat{V}_e(r)$ determinados por SCREP.

b). En cada punto se construyen los operadores [4.62] y [4.63], multiplicados por r^2 para establecer la forma [4.64]. En primer lugar, EFFIT ajusta el potencial $\hat{U}_e^p(r)$. Dado que el operador total se va a utilizar en la forma [4.43], se ajusta directamente la diferencia:

$$\hat{U}_\ell^p(r) - \hat{U}_L^p(r) \equiv \hat{Q}_\ell^p(r) - \hat{Q}_L^p(r) = \hat{U}_{\ell-L}^p(r) \quad [4.68]$$

para todos los potenciales con $\ell < L$. Con el fin de describir el comportamiento del potencial, se fija un término del desarrollo gaussiano con $n_{k\ell} = 0$ y otro con $n_{k\ell} = 1$; el resto de los términos de la serie se toman con $n_{k\ell} = 2$, es decir, el ajuste se hace sobre funciones $C_{k\ell} \exp(-\zeta_{k\ell} r^2)$. Para potenciales con $\ell = L$, se elige un sólo término con $n_{k\ell} = 1$ y el resto con $n_{k\ell} = 2$; en tales casos, [4.68] es únicamente $\hat{U}_L^p(r)$.

c). Fijados los valores de $n_{k\ell}$ en la serie de cada potencial $\hat{U}_{\ell-L}^p(r)$, el programa genera a continuación unos exponentes iniciales $\zeta_{k\ell}$ a partir de un cierto $\zeta_{\ell\ell}$ arbitrario, siguiendo un procedimiento de escala cuyas características pueden controlarse mediante opciones de entrada o por medio de decisiones que el propio programa lleva a cabo.

Con esos exponentes iniciales, se determinan unos coeficientes iniciales $C_{k\ell}$, siguiendo un ajuste lineal de mínimos cuadrados; así, se calcula un primer valor de χ^2 . El proceso continúa determinando un nuevo conjunto de exponentes que dan lugar a unos nuevos coeficientes y a otro valor de χ^2 , que es comparado con el anterior. El ciclo prosigue hasta que se alcanza una minimización de χ^2 según un umbral preestablecido o bien hasta que se ha completado un número predeterminado de ciclos.

d). Con los exponentes finales se procede a ajustar solamente unos coeficientes para los potenciales spin-órbita en la forma:

$$\hat{U}_\ell^{so}(r) = \frac{\ell}{2\ell+1} \Delta \hat{U}_\ell(r) \quad [4.69]$$

Aunque podría utilizarse un nuevo ajuste no lineal completo, se ha encontrado que los operadores spin-órbita obtenidos presentan calidad suficiente, como se demostrará posteriormente.

e). EPFIT imprime, finalmente, los ajustes analíticos definitivos junto con los correspondientes valores de χ^2 . Igualmente, se dibuja una gráfica de la diferencia entre el potencial ajustado y el numérico, multiplicada por un factor de r^3 , en todo el rango de distancias radiales utilizadas en el ajuste.

Una peculiaridad del proceso descrito es que la optimización no lineal presenta cierta inestabilidad numérica, patente bajo ligeras modificaciones de los datos de partida. Consecuencia de ello es que el proceso tiende a dar desarrollos con grandes coeficientes -en torno a 10^3 - y signos oscilantes, lo que podría traducirse en posteriores errores numéricos. Se ha paliado ese inconveniente multiplicando el valor de χ^2 a lo largo de todo el procedimiento por un factor:

$$f_\ell = 1 + 10^{-6} \sum_k C_{k\ell}^2 \quad [4.70]$$

para cada potencial ℓ -dependiente. De esta forma, el programa elimina aquellos desarrollos cuyos coeficientes se aproximan a 10^3 . Aunque esta modificación es una restricción adicional, se ha encontrado en todos los casos mejores ajustes tras su introducción en EPFIT.

También conviene señalar que la limitación de $n_{k\ell}$ a los

valores 0,1,2, dictada por el comportamiento del potencial, es otra restricción en el proceso de ajuste. Probablemente el uso de $n_{kl} > 2$ hubiera dado ajustes mejores, pero, aparte de los criterios de comportamiento citados, no hay que olvidar que los esquemas de cálculo moleculares disponibles son compatibles con elecciones de n_{kl} no superiores a 2.

Un aspecto fundamental de la representación analítica de los potenciales es la longitud de las series [4.65]. Aparte de las diferencias conceptuales, los potenciales efectivos que se proponen en este trabajo presentan una clara distinción en este punto respecto a los existentes en la literatura. Las oscilaciones de los potenciales en la región de core requieren muchas funciones gaussianas -alrededor de 10 para cada valor de l - para lograr ajustes precisos en la mayoría de los esquemas publicados. Consecuencia de ello es que los tiempos requeridos para evaluar las correspondientes integrales se hacen excesivos, aumentando, además, la posibilidad de errores, dados los grandes coeficientes (oscilantes) de tales desarrollos.

En el proceso aquí expuesto quedan eliminados esos inconvenientes. El punto crucial es la construcción del pseudoorbital: el procedimiento que presentamos supone la exigencia de severas condiciones impuestas al pseudoorbital para garantizar su suavidad. En consecuencia, los ajustes analíticos del potencial construido a partir de tales funciones, requieren menos gaussianas y, además, presentan una gran calidad. Como ejemplo, se muestran en la tabla 4.2 valores de χ^2 encontrados en ajustes a un potencial construido a partir de pseudoorbitales en los que se ha seguido un proceso de

generación con 3, 4 ó 5 derivadas (ver apartado 4.4.2). La calidad de los ajustes mejora ostensiblemente con el número de derivadas en la construcción del pseudoorbital, para todos los potenciales con $l \leq L$. En el potencial $\hat{U}_l^p(r)$, la suavidad inherente no se ve afectada por la modificación y, así, la mejora en el ajuste es insignificante. En todos los casos mostrados en la tabla (átomo de fósforo), se han utilizado 5 gaussianas para los potenciales $\hat{U}_s^p(r)$ y $\hat{U}_p^p(r)$ y 4 para $\hat{U}_d^p(r)$.

TABLA 4.2

Potencial efectivo del fósforo.			
Num.derivadas en ajuste pseudoorbital	$\hat{U}_s^p(r)$	Valor de χ^2 $\hat{U}_p^p(r)$	$\hat{U}_d^p(r)$
3	.169032	.475010	.000270
4	.079088	.088979	.000249
5	.017880	.047847	.000249

El número de términos en el desarrollo [4.65] es arbitrario. Los potenciales con $l=L$ no presentan mínimos (ver figura 4.3) y obviamente necesitan menos gaussianas para su representación. Se ha buscado en todos los átomos estudiados un compromiso entre desarrollos reducidos y buena precisión en los ajustes. Se ha encontrado que, aunque al reducir el número de términos en [4.65] los ajustes presentan, evidentemente, una precisión ligeramente inferior, los resultados atómicos finales (energías orbitales) no se ven seriamente alterados. Se presentan en la tabla 4.3 datos relativos a dos ajustes alternativos para los átomos de Li, Be y B, tomando, por un

TABLA 4.3

Comparación energías orbitales obtenidas mediante ajustes analíticos de extensión 6SSP (1) y 4SSP (2)					
Atomo	$\chi^2 \hat{U}_s^p(r)$	$\chi^2 \hat{U}_p^p(r)$	$\epsilon(2s)$ (u.a.)	$\epsilon(2p)$ (u.a.)	
Li	1:	.003257	.000021	-.19578	-.12786
	2:	.023599	.000398	-.19645	-.12845
				-.19632 ^d	
Be	1:	.001421	.000025	-.30850	-.23984
	2:	.010523	.000067	-.30945	-.24026
				-.30927 ^d	
B	1:	.001586	.000004	-.49493	-.30864
	2:	.010510	.000017	-.49391	-.30994
				-.49468 ^d	-.30987 ^d

(a): Valores HF calculados con una base de STOs 6s,4p (ref.13).

lado, 6 funciones para $\hat{U}_s^p(r)$ y 5 para $\hat{U}_p^p(r)$ y, por otro, 4 y 3 para los mismos potenciales. Las energías orbitales obtenidas en ambos casos son prácticamente iguales y, sin embargo, la reducción de cálculo en la segunda opción es significativa.

Las decisiones finales para los ajustes analíticos en todos los átomos estudiados, se muestran en la tabla 4.4, donde se incluye también el valor medio de χ^2 en cada grupo considerado, con el fin de dar una idea de la precisión alcanzada. En la figura 4.4 se muestran, igualmente, las curvas del potencial numérico en la forma [4.64] y los correspondientes ajustes analíticos para el átomo de cloro: se aprecia la calidad de la representación gaussiana. Puede citarse, como ejemplo comparativo, que para este átomo, han aparecido diferentes pseudopotenciales en la literatura con ajustes analíticos que requieren 31 gaussianas (2), 26 (10) ó 17 (11); en este

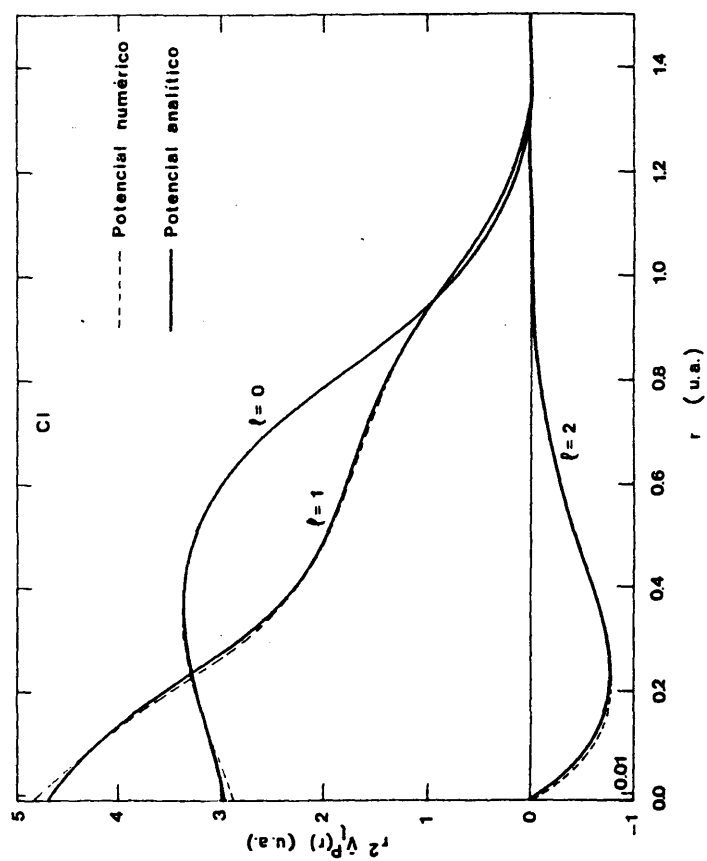


Figura 4.4 - Componentes l -dependientes del potencial efectivo total del átomo de cloro y sus ajustes analíticos, en la forma $r^2 V_l(r)$, según los procedimientos expuestos en el texto.

TABLA 4.4

Número de funciones en el desarrollo analítico del potencial efectivo y valores promedio de χ^2 en los ajustes obtenidos.					
Átomos	Potencial $\hat{U}_0^P(r)$	Potencial $\hat{U}_P^P(r)$	Potencial $\hat{U}_d^P(r)$		
Li-Ne	4 .02896	3 .00006			
Na,Mg	5 .04159	3 .00001			
Al-Ar	5 .02329	5 .04449	4 .00030		
K,Ca	5 .02317	5 .02561	4 .00007		
Sc-Zn	6 .02424	6 .06199	5 .00321		

trabajo se ha empleado un total de 14.

4.4.5 CONSTRUCCION DE CONJUNTOS DE BASE DE VALENCIA.

En este punto del proceso se dispone ya de un potencial efectivo total construido mediante un operador promedio que da cuenta de todos los efectos inducidos por el core, incluyendo los relativistas, y un término que describe la interacción spin-órbita. Como se ha expuesto, todos los operadores han sido representados analíticamente como desarrollos de funciones gaussianas.

Pero con el fin de aplicar en cálculos moleculares el formalismo resultante, queda, sin embargo, por solucionar un importante problema que, si bien no es inherente al método de potenciales efectivos, guarda estrecha relación con su uso: la disponibilidad de conjuntos de base de valencia compatibles con los potenciales desarrollados.

Para obtener tales bases, se llevan a cabo cálculos

atómicos no relativistas en los que, partiendo de un conjunto inicial, se obtienen bases optimizadas que, además, sirven para comprobar el grado de precisión final.

Se han optimizado conjuntos de base para el estado atómico fundamental en acoplamiento L-S, utilizando los potenciales promedio l -dependientes. Se ha empleado el programa ATOM de Clementi et al. (12), modificado por el profesor W.C.Ermier para incluir potenciales efectivos, eliminando formalmente los electrones de core.

Las características de ATOM así como el formalismo Hartree-Fock en que se basa, han sido expuestos en detalle por el propio Clementi (12,13). La energía total que se obtiene ahora corresponde exclusivamente a una energía de valencia; se ha tomado como "base de valencia" de partida en cada átomo, la parte más difusa de los conjuntos para todos los electrones disponibles en la bibliografía. Las bases finales se representan en términos de gaussianas primitivas con coeficientes apropiados para ulteriores propósitos de contracción en cálculos moleculares.

El programa ATOM optimiza los exponentes de una base inicial iterativamente, hasta que se alcanza un mínimo en la energía total. El proceso de optimización es computacionalmente lento y costoso, por lo que ha constituido una de las etapas más laboriosas de todo el trabajo. Con frecuencia sucede que la optimización tiende a "colapsar" exponentes, es decir, acercar dos valores iniciales a un único final. En ocasiones, la base de partida es una mala estimación y no es posible lograr convergencia. En tales casos se ha procedido a modificar

arbitrariamente algunos exponentes iniciales.

Los problemas comentados dependen, además, del número de gaussianas de la base. Por otro lado, es sobradamente conocida la importancia del tamaño de una base sobre la complejidad y precisión de un cálculo molecular. Por tales motivos, se ha intentado mantener las bases que describen los electrones de valencia en tamaños reducidos sin que ello implique pérdida significativa de precisión. Se exponen a continuación algunas características de los conjuntos de base obtenidos para cada grupo de átomos considerados.

* Li-Ne. Tras algún trabajo exploratorio, se ha encontrado óptima una elección (4s,4p), es decir, una base formada por 4 gaussianas primitivas para representar los orbitales s y otras 4 para los p. Como bases de partida se han utilizado los segmentos más difusos de los conjuntos (10s,5p)/[3s,2p] de Dunning-Hay (14) y de los conjuntos (11s,6p) de Huzinaga (15). Los resultados obtenidos con ambos puntos de partida han resultado equivalentes.

Sin embargo, los procesos de optimización de las bases iniciales, presentan diferencias apreciables. Mientras que las bases de Huzinaga no dan lugar a problemas de convergencia, las de Dunning-Hay tienden a dar coeficientes nulos para las funciones con exponentes elevados, produciéndose así problemas numéricos en el programa. Se han subsanado tales inconvenientes "congelando" el exponente más elevado en una primera etapa de optimización y minimizando la energía resultante respecto al mismo en un segundo paso.

Las bases finales obtenidas presentan exponentes "bien comportados", es decir, que siguen una secuencia razonable de variación (cada exponente superior es aproximadamente el triple del anterior). Si bien una base (5s,5p) mejora los resultados, la ganancia de precisión no es tan considerable como para elegir ese tamaño; sin embargo, una base (3s,3p) produce energías significativamente más pobres.

* Na,Mg. Como se expuso en 4.4.1, la fuerte correlación core/valencia (capítulo 2), ha motivado la elección de un core $[1s^2]$ en estos átomos. En consecuencia, la base de valencia debe describir los orbitales 2s, 2p y 3s, por lo que su tamaño ha de ser obviamente mayor. Se ha encontrado que una elección (6s,4p) reproduce con gran precisión las energías de esos orbitales; la opción inicial es una modificación ad hoc del segmento más difuso de las bases (16s,8p)/[4s,2p] de Huzinaga (16).

* Al-Ar. Se han utilizado las bases de partida (12s,8p)/[6s,4p] de Dunning-Hay, (16s,8p)/[4s,2p] de Huzinaga y (12s,8p) de McLean-Chandler (17). Estas últimas han resultado la mejor opción de partida en cuanto a energías totales mínimas; sin embargo, la optimización ha resultado un trabajo muy laborioso, pues todos los intentos de optimizar simultáneamente los 8 exponentes de la base (4s,4p) han provocado colapso de los más elevados y coeficientes nulos. Han sido necesarios varios intentos hasta encontrar una secuencia de optimizaciones sucesivas que salvase tales problemas.

* K,Ca. El procedimiento aquí es enteramente similar al de Na y Mg. La base de valencia ha de considerar los orbitales 3s, 3p y 4s, pero el carácter más difuso de éstos permite emplear menos gaussianas en su construcción: se ha encontrado que una elección (5s,4p) es suficientemente precisa. Como bases de partida se han utilizado los conjuntos (14s,9p,5d) de Wachters (18), sin que se hayan presentado problemas de importancia en el proceso de optimización.

* Sc-Zn. Los orbitales de valencia en estos elementos son 3d y 4s. Si bien la elección de 4 gaussianas para el orbital s se ha demostrado válida, el orbital d requiere un número mayor de funciones. Son necesarias, al menos, 5 gaussianas para una descripción suficientemente precisa y, así, la base elegida para estos metales es (4s,5d). Como punto de partida se han elegido los conjuntos de Wachters; la adición de una sexta gaussiana d con exponente más difuso, mejora sensiblemente la calidad de los resultados. Esta función adicional se ha tomado de las bases de Hay (19). Se han analizado también los conjuntos resultantes de una elección inicial según las tablas de Roos et al. (20). En todos los casos, los procesos de optimización se han llevado a cabo sin dificultades reseñables. La elección final ha venido dictada por el mejor valor de la energía total obtenida.

No puede pretenderse, obviamente, que las bases de valencia finales aquí obtenidas sean la única opción posible que garantice una energía total mínima. Diferentes elecciones para

los exponentes iniciales conducen a valores de energía ligeramente distintos (aunque las diferencias se encuentran en la centésima de u.a.). Más aún, la forma de llevar a cabo la optimización también influye en los resultados finales. No obstante, considerando el trabajo desarrollado en esta etapa, podemos garantizar que la fiabilidad y calidad de las bases obtenidas permanece dentro de límites muy razonables. Esta afirmación quedará suficientemente demostrada por las pruebas suministradas en el resto de esta memoria.

Finalmente, conviene subrayar la distinción que supone el esquema descrito respecto a lo que ha sido práctica habitual en el campo de pseudopotenciales o potenciales efectivos. En primer lugar, no existían tabulaciones de conjuntos de base compatibles con un determinado pseudopotencial (pueden encontrarse, naturalmente, algunas bases concretas para átomos particulares en muchas de las referencias citadas a lo largo de esta memoria). En segundo lugar, el procedimiento seguido mayoritariamente ha consistido en ajustar una serie de gaussianas al pseudoorbital numérico particular de cada modelo.

La conveniencia de nuestro procedimiento va a quedar demostrada por la calidad de los resultados obtenidos, que mejoran apreciablemente la de los modelos existentes, sin que ello suponga una mayor complejidad o dificultad de cálculo. Se dedicará el resto del capítulo a describir el uso de potenciales efectivos en cálculos atómicos, mientras que en el capítulo siguiente se mostrará la aplicación en tratamientos moleculares del formalismo obtenido.

4.5 POTENCIALES EFECTIVOS EN CALCULOS ATOMICOS.

Puede afirmarse que los procedimientos de cálculo de pseudopotenciales o de potenciales efectivos figuran entre los modelos quimicocuánticos que han sido sometidos a un mayor número de tests de validez. En los capítulos precedentes y en los anteriores apartados de éste, se ha estudiado la naturaleza del método en sus aspectos formales. Dedicaremos a partir de ahora nuestra atención a probar la validez de los potenciales y conjuntos de base desarrollados. En primer lugar se tratarán las siguientes aplicaciones atómicas:

- obtención de energías orbitales de valencia,
- cálculo de energías de interacción spin-órbita para estados atómicos 2P y
- cálculo de energías de excitación en metales de la primera serie de transición.

4.5.1 ENERGÍAS ORBITALES.

Como se ha expuesto en 4.4.4, la optimización de los conjuntos de base en cada átomo, da lugar a una energía total correspondiente a los electrones de valencia. Aunque se ha afirmado que tales energías no son los únicos mínimos para un potencial efectivo dado, lo exhaustivo de los procesos de optimización de bases, permite afirmar que los valores obtenidos serán altamente representativos. Puesto que en cálculos con todos los electrones no existen energías separadas

de core y de valencia, la comparación de las energías totales obtenidas se ha realizado únicamente en aquellos casos en que ha sido posible encontrar datos en la bibliografía.

En la tabla 4.5.1 se comparan las energías totales para átomos de la primera fila obtenidas con los potenciales efectivos relativistas desarrollados en este trabajo -valores mostrados bajo el título "PER"- con los siguientes datos:

a) Cálculos no relativistas con todos los electrones:

TABLA 4.5.1

Energías totales de valencia					
Atomo	Todos los electrones		Sólo valencia		
	STO ^a	GTO ^b	P.M. ^c	P.P. ^d	PER
Li (² S)	-.19632	-.19632	-.19605	-.19604	-.19645
Be (¹ S)	-.96180	-.96171	-.96000	-.96019	-.96186
B (² P)	-2.5428	-2.5426	-2.5418	-2.5341	-2.5391
C (³ P)	-5.3275	-5.3273	-5.3246	-5.3027	-5.3162
N (⁴ S)	-9.6648	-9.6646	-9.6579	-9.6177	-9.6389
O (³ P)	-15.6983	-15.6974	-15.6929	-15.6224	-15.6527
F (² P)	-23.9232	-23.9213	-23.9060	-23.7931	-23.8517
Ne (¹ S)	-34.6859	-34.6822	-34.6585	-34.4954	-34.5901

Todos las energías en e.v. (a): Base STOs 6s,4p, ref.13
(b): Base (11s,5p), ref.15 (c): Base (6s,5p), ref.15 (d): Base (4s,4p), ref.21

(i) Valores STO: energías atómicas obtenidas con una extensa base de orbitales de Slater (13). Los datos mostrados en la columna -STO- se han tomado como la diferencia entre la energía total del átomo neutro en su estado fundamental y la energía total del ion correspondiente con configuración $1s^2$. Aunque este dato no tiene exactamente el mismo significado que las energías de valencia, creemos que constituye un punto de

referencia adecuado, como demuestra su estrecha semejanza con los valores mostrados.

(ii): Valores GTO: Energías de valencia calculadas explícitamente por Huzinaga (15) con una amplia base de orbitales gaussianos. El propósito de este cálculo era obtener las energías de core atómicas con todos los electrones para desarrollar posteriormente un potencial modelo (ver apartado 1.1) que reprodujera los datos calculados con grandes conjuntos de base.

b) Cálculos limitados a los electrones de valencia:

(iii): Valores P.M.: energías totales de valencia obtenidas con el potencial modelo de Huzinaga (15). Hemos elegido estos datos por tratarse de los mejores valores existentes dentro de este tipo de formalismos. Las energías mostradas han sido obtenidas usando conjuntos (6s,5p), considerablemente mayores que los utilizados en este trabajo. Además, el potencial de Huzinaga presenta un gran número de parámetros ajustables, por lo que la precisión de los valores obtenidos es notable.

(iv): Valores P.P.: energías de valencia obtenidas mediante un esquema de pseudopotenciales ab initio no relativistas y una base del mismo tamaño que las usadas en nuestros cálculos. Se han elegido estos valores por tratarse de uno de los más recientes trabajos sobre pseudopotenciales (21). Además, al utilizarse una base del mismo tamaño, la comparación permite apreciar la calidad de los propios potenciales efectivos relativistas.

Los datos mostrados en la tabla ponen de manifiesto la mayor precisión de los valores aquí obtenidos cuando se compara

con procedimientos de las mismas características. También se aprecia la razonable calidad alcanzada respecto a valores obtenidos con extensos conjuntos de base y todos los electrones.

No existen para los átomos de la segunda fila datos suficientes para llevar a cabo una comparación análoga. En la tabla 4.5.2 se presentan solamente los valores obtenidos con el pseudopotencial no relativista citado (21) y una base de valencia (4s,4p). Puede observarse que las energías correspondientes al potencial efectivo desarrollado en este trabajo -valores P.E.R.- son apreciablemente más bajas que las del pseudopotencial -valores P.P.-. No se ha encontrado en la bibliografía ningún dato de energías totales de valencia para los átomos de la tercera fila.

TABLA 4.5.2

Energías totales de valencia.		
Atomo	P.P. ^a	P.E.R.
Na (2S)	-1.18160	-1.18229
Mg (1S)	-7.78361	-7.78615
Al (2P)	-1.87339	-1.8770
Si (3P)	-3.6644	-3.6703
P (4S)	-6.3263	-6.3387
S (3P)	-9.9029	-9.9261
Cl (2P)	-14.6495	-14.6952
Ar (1S)	-20.7373	-20.7931

Todos los valores en u.a. (a): Base (4s,4p), ref.21

Sin embargo, resulta más ilustrativo el análisis de las energías orbitales de valencia, pues incluyen una información global del efecto que el core ejerce sobre los electrones externos. Se presentan en las tablas 4.5.3-4.5.5 las energías orbitales de todos los átomos estudiados mediante el empleo de los potenciales efectivos y conjuntos de base desarrollados. Tales valores, calculados con el citado programa ATOM, se muestran bajo la denominación "P.E.R." en las tablas. Para llevar a cabo la comparación, se han elegido los siguientes datos:

(i): Energías orbitales no relativistas calculadas para el estado fundamental de los átomos tratados utilizando grandes conjuntos de orbitales de Slater. Estos valores pueden considerarse los más exactos no relativistas disponibles en la bibliografía (13) y se muestran en las tablas bajo el título "STO".

(ii): Las energías análogas a (i) pero calculadas mediante bases gaussianas. La búsqueda bibliográfica de valores de gran precisión ha obligado a incluir referencias distintas para los átomos presentados; en cualquier caso, se indica en las tablas el tipo de conjunto de base utilizado. Estos datos se presentan bajo la denominación "GTO".

(iii): Aunque la base empleada en nuestros cálculos es específicamente no relativista, el potencial efectivo produce la correcta disminución de las energías orbitales correspondientes a $\ell=0$ (capítulo 3). Se han incluido los valores DHF principalmente para la comparación de las energías de orbitales s. Estas energías se muestran en las tablas en la

columna encabezada "D.H.F.". Se observa que para todos los átomos con $Z > 12$, las energías orbitales s calculadas con el potencial efectivo son invariablemente más bajas que los mejores valores no relativistas.

Los datos correspondientes a los átomos de las dos primeras filas se muestran en la tabla 4.5.3. La tabla 4.5.4 presenta las energías orbitales de los átomos de la tercera fila. Puesto que el procedimiento seguido en Na, Mg, K y Ca ha sido diferente (apartado 4.4), se muestran en la tabla 4.5.5 las energías de todos los orbitales considerados "de valencia". Puede apreciarse que el potencial efectivo reproduce perfectamente todos los niveles, aun trabajando con un core más interno y partiendo de los iones $1+$ y $2+$.

Es importante destacar que el test de comparación elegido es extremadamente riguroso, dada la calidad de los datos de referencia. A pesar de las aproximaciones inherentes a todo el formalismo y lo reducido de las bases empleadas, las energías presentan una precisión típica de la milésima de u.a.. De las comparaciones puede obtenerse una importante conclusión, que realza la validez de los potenciales efectivos propuestos: las energías orbitales dependen de la base empleada en una forma paralela a lo que ocurre en cálculos con todos los electrones. Ello prueba en gran medida la escasa incidencia de las aproximaciones introducidas. Una comprobación de este extremo puede realizarse en la tabla 4.5.6, donde queda patente la creciente precisión de las energías a medida que se aumenta y optimiza la base empleada. Para este análisis se han elegido dos átomos de la primera fila en los que los valores de $\epsilon(2s)$ y

TABLA 4.5.3

Energías orbitales de valencia. Átomos de las dos primeras filas.					
Átomo	Orbital	STO ^a	GTO ^b	DHF ^c	PER
Li	2s	-0.19632	-0.19632	-0.19634	-0.19645
Be	2s	-0.30927	-0.30926	-0.30932	-0.30945
B	2s	-0.49468	-0.49480	-0.49488	-0.49391
	2p	-0.30987	-0.30951	-0.30975	-0.30994
C	2s	-0.70563	-0.70559	-0.71148	-0.70361
	2p	-0.43334	-0.43282		-0.43371
N	2s	-0.94523	-0.94477	-0.96676	-0.94117
	2p	-0.56753	-0.56652		-0.56669
O	2s	-1.24428	-1.24284	-1.25295	-1.24417
	2p	-0.63186	-0.62966		-0.62857
F	2s	-1.57255	-1.56976	-1.57587	-1.57194
	2p	-0.73001	-0.72616	-0.73038	-0.72457
Ne	2s	-1.93048	-1.92598	-1.93585	-1.92977
	2p	-0.85048	-0.84452	-0.84979	-0.84023
Na	3s	-0.18211	-0.18217	-0.18234	-0.18154
Mg	3s	-0.25304	-0.25300	-0.25344	-0.25304
Al	3s	-0.39348	-0.39338	-0.39426	-0.39407
	3p	-0.21017	-0.21016	-0.20961	-0.20888
Si	3s	-0.53991	-0.53979	-0.54479	-0.54105
	3p	-0.29709	-0.29708		-0.29486
P	3s	-0.69645	-0.69636	-0.71013	-0.69842
	3p	-0.39170	-0.39173		-0.38885
S	3s	-0.87963	-0.87914	-0.88728	-0.88037
	3p	-0.43739	-0.43719		-0.43492
Cl	3s	-1.07310	-1.07287	-1.07947	-1.07613
	3p	-0.50652	-0.50649	-0.50612	-0.50220
Ar	3s	-1.27752	-1.27681	-1.28659	-1.28050
	3p	-0.59116	-0.59089	-0.59034	-0.58684

Todas las energías en u.a.

(a): Base STOs 6s,4p primera fila; 8s,8p segunda fila, ref.13

(b): Base (11s,5p) primera fila; (16s,8p)/[4s,2p] segunda fila, ref. 15 y 16

(c): Por tratarse de cálculos monoconfiguracionales, se han omitido los valores p no significativos

TABLA 4.5.4

Energías orbitales de valencia.
Átomos de la tercera fila.

Átomo	Orbital	STD ^a	GTO ^b	DHF ^c	PER ^d	PER ^e
K	4s	-0.14742	-0.14698	-0.14803	-0.14780	
Ca	4s	-0.19550	-0.19492	-0.19631	-0.19602	
Sc	4s	-0.21010	-0.20794	-0.21142	-0.21125	-0.21138
	3d	-0.34360	-0.34224	-0.33560	-0.33076	-0.33331
Ti	4s	-0.22081	-0.21822	-0.22364	-0.22252	-0.22260
	3d	-0.44028	-0.43611		-0.42446	-0.42758
V	4s	-0.23067	-0.22756	-0.23458	-0.23252	-0.23276
	3d	-0.50942	-0.50160		-0.49163	-0.49469
Cr	4s	-0.24002	-0.23632		-0.23969	-0.23992
	3d	-0.56886	-0.55859		-0.57275	-0.57566
Mn	4s	-0.24801	-0.24427	-0.25442	-0.25101	-0.25126
	3d	-0.63899	-0.62657		-0.61575	-0.61905
Fe	4s	-0.25832	-0.25374	-0.26371	-0.26054	-0.26211
	3d	-0.64710	-0.63090		-0.62304	-0.62885
Co	4s	-0.26744	-0.26241	-0.27273	-0.27058	-0.27158
	3d	-0.67554	-0.65653		-0.65388	-0.65800
Ni	4s	-0.27626	-0.27063	-0.28153	-0.28032	-0.28111
	3d	-0.70688	-0.68496		-0.68445	-0.68863
Cu	4s	-0.23673	-0.22928	-0.24477	-0.24151	-0.24448
	3d	-0.49280	-0.45950	-0.46173	-0.46863	-0.47975
Zn	4s	-0.29248	-0.28561	-0.29863	-0.29721	-0.29896
	3d	-0.78265	-0.75355	-0.76119	-0.75456	-0.76154

Todas las energías en u.a.

(a): Base STDs 11s,6p,5d, ref.13

(b): Base (15s,9p,5d), ref.18

(c): Por tratarse de cálculos monoconfiguracionales, se han omitido los valores p no significativos

(d): Base (4s,5d)

(e): Base (4s,6d)

TABLA 4.5.5

Energías orbitales de valencia. Átomos alcalinos y alcalinotérreos.					
Átomo	Orbital	STO ^a	GTO ^b	DHF ^c	PER
Na	2s	-2.79702	-2.80130	-2.80538	-2.80316
	2p	-1.51813	-1.51545	-1.51706	-1.51540
	3s	-0.18211	-0.18217	-0.18234	-0.18154
Mg	2s	-3.76768	-3.76680	-3.78014	-3.78373
	2p	-2.28219	-2.28072	-2.28059	-2.27719
	3s	-0.25304	-0.25301	-0.25344	-0.25304
K	3s	-1.74883	-1.74718	-1.76128	-1.76375
	3p	-0.95441	-0.95317	-0.95322	-0.95404
	4s	-0.14742	-0.14698	-0.14803	-0.14780
Ca	3s	-2.24536	-2.24362	-2.26205	-2.26397
	3p	-1.34068	-1.33935	-1.33894	-1.33944
	4s	-0.19550	-0.19492	-0.19631	-0.19602

Todas las energías en u.a.

(a): Base STOs 8s,5p en Na y Mg, 11s,6p en K y Ca, ref.13

(b): Base (16s,8p)/[4s,2p] en Na y Mg, (15s,9p) en K y Ca, ref.16 y 18

(c): Valores promediados sobre j para l≠0

TABLA 4.5.6

Influencia de la base sobre las energías atómicas.						
Átomo	Energía	STO	GTO	PER-1 ^a	PER-2 ^b	PER-3 ^c
N	E(2s)	-0.94523	-0.94477	-0.94117	-0.94282	-0.94536
	E(2p)	-0.56753	-0.56652	-0.56669	-0.56848	-0.56679
	Total	-9.6648	-9.6646	-9.6389	-9.6394	-9.6476
Ne	E(2s)	-1.93048	-1.92598	-1.92977	-1.93173	-1.93640
	E(2p)	-0.85048	-0.84452	-0.84023	-0.84576	-0.84513
	Total	-34.6859	-34.6822	-34.5901	-34.6257	-34.6348
Co	E(4s)	-0.26744	-0.26241	-0.27058	-0.27158	-0.27154
	E(3d)	-0.67554	-0.65653	-0.65388	-0.65800	-0.65805
	Total			-29.0631	-29.1167	-29.1179

Todas las energías en u.a.. Bases STO y GTO de las tablas 4.5.3 y 4.5.4

(a): Bases (4s,4p) en N y Ne y (4s,3d) en Co optimizadas

(b): Bases (5s,5p) en N y Ne y (4s,6d) en Co no optimizadas

(c): Bases (3s,3p) en N y Ne optimizadas y (4s,7d) en Co no optimizada

$E(2p)$ presentaban una calidad ligeramente inferior al promedio, y un elemento representativo de la tercera fila (cobalto). Al aumentar la base en una sola gaussiana por orbital (5s,5p), las energías del nitrógeno y neon mejoran sensiblemente, a excepción de la $E(2p)$ en el último átomo.

Para los elementos de transición, el orbital s está adecuadamente descrito por una base 4s. Sin embargo, 5 funciones para el orbital 3d parecen insuficientes si se desea mantener la misma precisión. La adición de una sexta gaussiana mejora apreciablemente el valor de $E(3d)$ y la energía total de valencia, como se observa en la tabla 4.5.6. Sin embargo, una gaussiana más (base 7d) no influye apreciablemente en las energías: el valor total de valencia mejora tan solo en un 0.004 %. Hay que destacar que, como se expuso en 3.4, el formalismo relativista seguido para el desarrollo de los potenciales efectivos, induce un ligero aumento en las energías orbitales correspondientes a $\ell \geq 2$, por lo cual cabe esperar que los valores de $E(3d)$ sean superiores a los no relativistas, como efectivamente se observa.

La generalidad y validez de los potenciales efectivos quedan demostradas, además, por el hecho de que los operadores utilizados son un promedio sobre el número cuántico j de los términos $\hat{U}_{2j}(r)$. A su vez, éstos han sido contruidos a partir de un procedimiento relativista atómico en un esquema de acoplamiento diferente al seguido en los cálculos no relativistas cuyos resultados se acaban de exponer.

4.5.2 ENERGÍAS DE INTERACCIÓN SPIN-ÓRBITA.

Una importante característica del formalismo que se expone es que permite construir, sin apenas esfuerzo adicional de cálculo, un término radial $\Delta \hat{U}_2(r)$, cuya inclusión en un operador con componente angular adecuada, permite dar cuenta de la interacción spin-órbita de una forma directa.

Se han llevado a cabo cálculos de la separación energética debida a la interacción spin-órbita en los estados 2P de átomos e iones de las dos primeras filas del sistema periódico, utilizando los operadores y conjuntos de base desarrollados.

Los resultados que se muestran en la tabla 4.6 son los siguientes: en primer lugar, se ha calculado la energía directamente a partir del operador \hat{H}_{so}^{EP} , utilizando los términos contruidos en 4.4.3 y las bases gaussianas obtenidas en el apartado 4.4.5. En segundo lugar, se han calculado esas correcciones spin-órbita como la diferencia entre los estados atómicos $J=1/2$ y $J=3/2$ utilizando los potenciales en su forma l, j -dependiente y las mismas bases de valencia. En ambos casos, se ha utilizado una versión del programa DHF modificado por W.C.Ermler para realizar cálculos relativistas de valencia con potenciales efectivos y spinores representados por funciones gaussianas. Se muestran estos datos en la tabla bajo la denominación $H(ef)$ y $DHF(val)$, respectivamente. Las energías pertenecientes a iones han sido determinadas usando potenciales efectivos generados a partir de cálculos DHF para las configuraciones iónicas correspondientes, pero usando las

mismas bases de valencia que en los átomos neutros.

Se incluyen, para su comparación, los valores calculados con todos los electrones -DHF(comp)- y reoptimizando los orbitales de valencia en una etapa adicional. Igualmente, se muestran los datos experimentales tomados de las tabulaciones de C.E.Moore (23).

TABLA 4.6

Energías de interacción spin-órbita en estados ² P.				
Atomo	H(ef)	DHF(val)	DHF(comp) ^a	Exp. ^b
Li	0.4	0.4	0.4	0.3
Be ⁺	6	6	9	7
B	17	17	21	16
C ⁺	65	65	79	64
N ²⁺	176	176	210	174
O ³⁺	376	376	452	386
F	375	349	410	404
Ne ⁺	715	687	814	782
Na	11	14	18	17
Mg ⁺	60	75	91	92
Al	117	126	126	112
Si ⁺	328	320	327	287
P ²⁺	572	573	631	560
S ³⁺	1127	1128	1061	950
Cl	998	975	922	881
Ar ⁺	1501	1473	1558	1432

Todas las energías en cm⁻¹

(a): Valores tomados de ref.22

(b): Valores tomados de ref.23

Las diferencias entre los valores calculados con todos los electrones -DHF(comp)- y los obtenidos mediante operadores efectivos -H(ef) y DHF(val)-, son menores del 10% para los átomos Al-Ar y ligeramente superiores en Li-Mg. Cálculos

exploratorios realizados al efecto, demuestran que la adición de más funciones a la base "p", especialmente con exponentes elevados (gaussianas más contraídas), puede reducir el error aproximadamente a la mitad. Otra fuente de imprecisión radica en el tipo de desarrollo analítico empleado en la representación de los operadores radiales; como se expuso en el apartado 3.3, los operadores spin-órbita muestran un comportamiento r^{-5} , que no está incorporado en el ajuste gaussiano realizado. La inclusión en el desarrollo analítico de funciones con r^{-3} y el ajuste por separado de los operadores efectivos spin-órbita, mejoraría sensiblemente los resultados. Por otro lado, sería necesario una reoptimización y aumento del tamaño de las bases de valencia empleadas, especialmente en iones.

Aun cuando todas esas modificaciones pudieran reducir las diferencias que se aprecian en la tabla, los datos presentados intentan ser únicamente una ilustración de la validez del formalismo empleado. A pesar de las limitaciones apuntadas, los valores obtenidos presentan una calidad muy razonable, incluso cuando se comparan con los correspondientes datos experimentales. Las opciones implícitas en los valores mostrados representan, pues, un compromiso entre economía de cálculo y fiabilidad de resultados. Relegamos a un trabajo posterior la búsqueda de un procedimiento específico optimizado que permita calcular energías de interacción spin-órbita mediante operadores efectivos, con una mayor precisión.

4.5.3 ENERGÍAS DE EXCITACIÓN EN METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN.

Las dificultades asociadas con el estudio de los elementos de transición, que aparecen tanto en contextos atómicos como moleculares, tienen múltiples orígenes: problemas con los conjuntos de base, en especial, los asociados con orbitales d ; la necesidad de emplear ocasionalmente funciones de polarización f y la aparición de un nuevo tipo de correlación $s-d$ y $p-d$ entre electrones con el mismo número cuántico principal. Además, el incremento de la carga nuclear origina una mayor importancia de los efectos relativistas que, como se discutió en 3.4, llegan a cobrar una influencia apreciable incluso en la primera serie.

Pretendemos mostrar en este apartado cómo el formalismo de potenciales efectivos puede paliar el problema de la base y, lo que es más importante, puede tener en cuenta los efectos relativistas sin que ello suponga ninguna complicación de cálculo adicional respecto a un tratamiento no relativista convencional. Naturalmente, los problemas asociados con los efectos de correlación permanecen, pues la aproximación de core congelado y la separación core/valencia, impiden considerarlos. Apuntamos, no obstante, un breve estudio sobre la incidencia de esa correlación electrónica al final del apartado.

La influencia de los factores anteriormente citados se pone de manifiesto en la energía de excitación necesaria para promocionar un electrón desde la configuración de valencia s^2d^n

hasta la sd^{n+4} y d^{n+2} . En 3.4 se analizó precisamente la influencia de un tratamiento relativista sobre tales energías. Se han calculado estos valores por medio de potenciales efectivos usando las bases optimizadas (4s,5d), aumentadas con una función d adicional con exponente tomado de las bases de Hay (19). Los resultados se muestran en la tabla 4.7, donde se incluyen, además, los valores calculados con un procedimiento numérico Hartree-Fock multiconfiguracional no relativista -E(HF)- desarrollado por C.F.Fischer (24), y las energías relativistas obtenidas en un tratamiento Cowan-Griffin -E(rel)- llevado a cabo por R.L.Martin y P.J.Hay (24).

Las energías de excitación calculadas utilizando los potenciales efectivos, han sido obtenidas con el programa ATOM y, por consiguiente, los efectos relativistas están implícitamente considerados en el potencial. Se ha utilizado en todos los átomos un core [Ar], por lo que la correlación core/valencia para la capa con $n=3$ queda sin ser tomada en cuenta en tales cálculos. El error de la energía de excitación así calculada es de unos 0.15 ev. para $s^2 d^n \rightarrow sd^{n+1}$ y de alrededor de 0.4 ev. para $s^2 d^n \rightarrow d^{n+2}$, en todos los átomos considerados.

Con el fin de determinar si tales errores son principalmente debidos a la correlación, se ha procedido a recalcular las energías de excitación utilizando ahora un potencial generado a partir de un core [Ne], es decir, tratando los orbitales 3s y 3p dentro del espacio de valencia. Para ello se han empleado los iones correspondientes a la eliminación de los electrones en el orbital 4s, con objeto de evitar

TABLA 4.7

Energías de excitación en átomos de la primera serie de transición.					
Atomo	Excitación	Estados	E(HF) ^a	E(rel) ^b	E(PER) ^c
Sc	s ² d → sd ²	² D → ⁴ D	1.00	1.12	1.27
	s ² d → d ³	² D → ⁴ F	4.47	4.65	5.03
Ti	s ² d ² → sd ³	³ F → ⁵ F	0.54	0.68	0.82
	s ² d ² → d ⁴	³ F → ⁵ D	4.26	4.48	4.95
V	s ² d ³ → sd ⁴	⁴ F → ⁶ D	0.12	0.29	0.41
	s ² d ³ → d ⁵	⁴ F → ⁶ S	3.27	3.55	4.08
Cr	s ² d ⁴ → sd ⁵	⁵ D → ⁷ S	-1.27	-1.06	-1.31
	s ² d ⁴ → d ⁶	⁵ D → ⁵ D	5.76	6.07	6.03
Mn	s ² d ⁵ → sd ⁶	⁶ S → ⁶ D	3.33	3.53	3.63
	s ² d ⁵ → d ⁷	⁶ S → ⁴ F	9.15	9.49	9.94
Fe	s ² d ⁶ → sd ⁷	⁵ D → ⁵ F	1.80	2.06	2.17
	s ² d ⁶ → d ⁸	⁵ D → ³ F	7.46	7.87	8.32
Co	s ² d ⁷ → sd ⁸	⁴ F → ⁴ F	1.53	1.83	1.95
	s ² d ⁷ → d ⁹	⁴ F → ² D	7.04	7.53	7.91
Ni	s ² d ⁸ → sd ⁹	³ F → ³ D	1.27	1.63	1.76
	s ² d ⁸ → d ¹⁰	³ F → ¹ S	5.47	6.04	6.42
Cu	s ² d ⁹ → sd ¹⁰	² D → ² S	-0.37	0.06	-0.12

Todas las energías en ev.

(a): Cálculos numéricos HF multiconfiguracionales; ref.24. (b): Cálculos Cowan-Griffin; ref.24

(c): Potencial efectivo, core [Ar], base (4s,6d)

TABLA 4.8

Energías de excitación en átomos de la primera serie de transición.					
Atomo	Excitación	Estados	E(rel) ^a	E(PER-1) ^b	E(PER-2) ^c
Sc	s ² d → sd ²	² D → ⁴ D	1.12	1.27	1.15
	s ² d → d ³	² D → ⁴ F	4.65	5.03	4.70
Ti	s ² d ² → sd ³	³ F → ⁵ F	0.68	0.82	0.68
	s ² d ² → d ⁴	³ F → ⁵ D	4.48	4.95	4.51
Fe	s ² d ⁶ → sd ⁷	⁵ D → ⁵ F	2.06	2.17	2.02
	s ² d ⁶ → d ⁸	⁵ D → ³ F	7.87	8.32	7.85
Co	s ² d ⁷ → sd ⁸	⁴ F → ⁴ F	1.83	1.95	1.79
	s ² d ⁷ → d ⁹	⁴ F → ² D	7.53	7.91	7.48

Todas las energías en ev. . (a): Id. que tabla 4.7

(b): Potencial efectivo, core [Ar], base (4s,6d)

(c): Potencial efectivo, core [Ne], base (7s,6d)

dificultades debidas a la presencia de dos subcapas s en la región de valencia. El punto de partida para la optimización de los exponentes de valencia en esta nueva opción ha sido una base (7s,6p,5d) tomada de los conjuntos de Wachters (18), aumentada con una sexta gaussiana d de las bases de Hay (19). Esa elección ha sido establecida tras varios cálculos exploratorios con diferentes tamaños del conjunto de base.

Las energías de excitación en este nuevo procedimiento han sido calculadas solamente en Sc, Ti, Fe y Co, como ejemplos representativos de toda la serie. Las energías así obtenidas se muestran en la tabla 4.8, donde se pone de manifiesto la gran reducción de los errores iniciales respecto a los valores relativistas, que son ahora inferiores, en todos los casos, a 0.05 ev. La precisión así lograda es una demostración de la influencia de la correlación core/valencia en estos elementos. Naturalmente, la elección de un core [Ne] reduce drásticamente las ventajas del modelo de potenciales efectivos, pero el cálculo que comentamos tiene los siguientes objetivos:

a) Demostrar la transferibilidad del potencial, puesta de manifiesto empleando el core de un ion para determinar energías en el átomo neutro. Otra prueba de la inalterabilidad del core es el hecho de que pueda utilizarse el mismo potencial efectivo del átomo en la configuración s^2d^n para calcular energías en las configuraciones sd^{n+1} y d^{n+2} .

b) Someter al formalismo en conjunto a un exigente test de validez, al comparar con valores prácticamente exactos de las energías en cuestión.

c) Estimar la influencia de la correlación core/valencia

que afecta a los electrones d en esta serie, por medio, precisamente, de un potencial que hace uso de la separación entre ambos tipos de electrones.

d) Demostrar que el error cometido al prescindir del esquema relativista en estos átomos, incluso empleando el tratamiento teórico más preciso disponible (cálculos numéricos multiconfiguracionales), es considerablemente mayor que el cometido como consecuencia del empleo de potenciales efectivos.

Finalizamos así el estudio de los potenciales efectivos en cálculos atómicos. Con excepción de problemas bien conocidos en Química Cuántica como la influencia de la base o los efectos de correlación electrónica, el formalismo presentado en este capítulo permite alcanzar una precisión muy razonable. Por otro lado, se trata de un esquema totalmente ab initio, formalmente coherente y con un costo computacional reducido, que no se ve significativamente aumentado a pesar de que el modelo permite tener en cuenta correctamente efectos relativistas.

Con todo, el objetivo principal de la mayoría de los métodos quimicuánticos de cálculo es la obtención de funciones de onda moleculares y sus correspondientes propiedades electrónicas. Es, por tanto, en un ambiente molecular donde se espera que la aplicación del procedimiento desarrollado permita alcanzar un alto grado de fiabilidad con la economía de cálculo que lo caracteriza. Abordamos en el siguiente capítulo el análisis de los potenciales efectivos aquí presentados, en aplicaciones moleculares.

REFERENCIAS

- 1 - Y.S.Lee, W.C.Ermler y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 67,5861 (1977)
- 2 - P.A.Christiansen, Y.S.Lee y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 71,4445 (1979)
- 3 - L.D.Landau y E.M.Lifshitz, "Mecánica Cuántica. Teoría no relativista", Ed.Reverté, Barcelona 1972, p.471
- 4 - L.Fernández Pacios y P.A.Christiansen, J.Chem.Phys., 82,2664 (1985)
- 5 - G.B.Bachelet, D.R.Hamann y M.Schluter, Phys.Rev.B, 26,4199 (1982)
- 6 - P.J.Hay en "Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids", ed.por G.L.Malli, NATO ASI Series, Plenum Press New York 1983, p.383; L.R.Kahn, Int.J.Quantum Chem., 25,149 (1984); P.J.Hay y W.R.Wadt, J.Chem.Phys., 82,270 (1985)
- 7 - J.P.Desclaux, Comp.Phys.Comm., 9,31 (1975)
- 8 - L.R.Kahn y W.A.Goddard, J.Chem.Phys., 56,2685 (1972)
- 9 - J.P.Chandler, QCPE, 13,307 (1976)
- 10 - L.R.Kahn, P.Baybutt y D.G.Truhlar, J.Chem.Phys., 65,3826 (1976)
- 11 - P.J.Hay,W.R.Wadt y L.R.Kahn, J.Chem.Phys., 68,3059 (1978)
- 12 - B.Roos, C.Salez, A.Veillard y E.Clementi, Special IBM Technical Report, IBM Research Lab., San Jose CA, 1968
- 13 - E.Clementi, "Tables of Atomic Functions", IBM Co., San Jose CA, 1965
- 14 - T.H.Dunning y P.J.Hay en "Modern Theoretical Chemistry", Vol.3, ed.por H.F.Schaefer III, Plenum Press, New York 1977, p.23-25
- 15 - V.Bonifacic y S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 60,2779 (1974); S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 42,1293 (1965)
- 16 - S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 50,1371 (1969)
- 17 - A.D.McLean y G.S.Chandler, J.Chem.Phys., 72,5639 (1980)
- 18 - A.J.H.Wachters, J.Chem.Phys., 52,1033 (1970)

- 19 - P.J.Hay, J.Chem.Phys., 66,4377 (1977)
- 20 - B.Roos,A.Veillard y G.Vinot,Theor.Chim.Acta, 20,1 (1971)
- 21 - W.J.Stevens, H.Basch y M.Krauss, J.Chem.Phys., 81,6026 (1984)
- 22 - Datos no publicados suministrados por el profesor W.C.Ermler
- 23 - C.E.Moore, Nat.Bur.Stand., Circ.467, Vol.I (1949)
- 24 - R.L.Martin y P.J.Hay, J.Chem.Phys., 75,4539 (1981)

CAPITULO 5

EL POTENCIAL EFECTIVO

EN CALCULOS MOLECULARES

5.1 INTRODUCCION.

En una reciente revisión del estado actual de los cálculos moleculares en Química Cuántica, McWeeny (1) apuntaba dos grandes tendencias. Por un lado, la investigación de nuevas vías para solucionar la ecuación de Schrödinger molecular, lo que implica procedimientos rigurosos con creciente complejidad matemática. Esta línea limita severamente el tipo de sistemas a estudiar y la previsible dificultad de su manejo puede llegar a ser prohibitiva. Por otro lado, la búsqueda de aproximaciones razonables que permitan el tratamiento de grandes sistemas o de moléculas con átomos pesados.

La elección de una u otra línea depende, obviamente, de los objetivos. Conviene no olvidar, sin embargo, que en Química se necesita, en la actualidad, información teórica sobre sistemas difícilmente abordables por las metodologías al uso. Es bien conocido el grave problema que presentan los cálculos ab initio para evaluar, almacenar y reprocesar el enorme número de integrales bioelectrónicas; los problemas asociados con la convergencia del ciclo iterativo suponen una dificultad adicional. Además, un cálculo ab initio alcanzará, en el mejor de los casos, el límite Hartree-Fock, dejando así una incertidumbre del orden del 1% de la energía electrónica total. Este error es considerablemente mayor que las propias energías "químicas" tales como energías de disociación o energías de barreras en cambios de geometría.

Considerando las características del modelo de potenciales efectivos propuesto en este trabajo, cabe esperar que el procedimiento sea un buen candidato para ocupar un lugar dentro de esa segunda línea de progreso de la Química Cuántica. Se ha analizado en anteriores capítulos la solidez de las aproximaciones sobre las que descansa el modelo. Se ha demostrado también la coherencia formal del procedimiento, en el que no se recurre en ningún momento a las parametrizaciones que caracterizan a los esquemas empíricos o semiempíricos. Igualmente, se ha puesto de manifiesto la gran precisión de los resultados atómicos, a pesar del enorme ahorro de cómputo conseguido. La reducción a los electrones de valencia permite tratar átomos pesados con las mismas exigencias de cálculo requeridas para elementos ligeros. Además, se ha conseguido incorporar gran parte de los efectos relativistas, sin que ello suponga ninguna complicación adicional del proceso.

Se presenta, finalmente, en este capítulo la aplicación del modelo de potenciales efectivos al cálculo de diversas propiedades moleculares. Un rasgo definitorio de los procedimientos de pseudopotenciales en general, es el de ser compatibles con cualquier esquema de cálculo molecular y, así, pueden ser incluidos en un tratamiento SCF, VB, GVB, MCSFC, CI, etc. Tras introducir el necesario formalismo para el uso de los potenciales efectivos en moléculas, se mostrará cómo su empleo en un procedimiento GVB permite alcanzar una notable precisión con un reducido esfuerzo de cálculo. Se presentarán algunos resultados representativos que ponen de manifiesto la utilidad del método propuesto.

5.2 ENERGIA MOLECULAR.

Dentro del esquema de separación core/valencia en moléculas, cuyos aspectos cualitativos fueron analizados en el apartado 2.5, consideremos el sistema molecular formado por un conjunto de cores correspondientes a los átomos A, B,, con funciones de onda autoconsistentes de capas cerradas:

$$\Phi_A^c(1_A 2_A \dots n_A^c) = |\varphi_{1_A}^c \varphi_{2_A}^c \dots \varphi_{n_A^c}^c| \quad [5.1]$$

y un conjunto de electrones de valencia para toda la molécula, descritos por una función general ψ .

La función de onda total Ψ es el producto antisimetrizado de las funciones Φ^c y ψ , por lo que puede asumirse la forma determinantal:

$$\Psi = |\varphi_{1_A}^c \dots \varphi_{n_A^c}^c \varphi_{1_B}^c \dots \varphi_{n_B^c}^c \psi| \quad [5.2]$$

Aunque los orbitales de core en diferentes átomos no sean completamente ortogonales, su solapamiento es siempre muy pequeño. Por otra parte, la función de valencia ψ debe ser ortogonal a todos los orbitales de core.

En la medida en que los cores permanezcan aislados, el canje entre ellos puede suponerse nulo; esto permite ignorar el requerimiento de antisimetría mutuo, lo que resulta válido en aquellas situaciones en que los conjuntos electrónicos se encuentran en regiones del espacio bien diferenciadas (2). Así, resulta posible reducir el requerimiento de antisimetría solamente a la función de valencia:

$$\Psi = (\Phi_A^c \Phi_B^c \dots)(\psi_v) \quad [5.3]$$

En cualquier caso, la energía total puede escribirse como:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{core}}^A + E_{\text{core}}^{AB} + E_{cv} + E_v + E_{\text{rep}}^{\text{nucl}} \quad [5.4]$$

donde:

E_{core}^A : término debido a los cores atómicos separados,

E_{core}^{AB} : energía de interacción entre cores,

E_{cv} : término de interacción core-valencia,

E_v : interacciones entre los electrones de valencia,

$E_{\text{rep}}^{\text{nucl}}$: energía de repulsión internuclear.

El término E_{cv} es tenido en cuenta, precisamente, por medio del potencial efectivo. Si se escribe $E(\text{core}) = E_{\text{core}}^A + E_{\text{core}}^{AB}$ y $E(\text{val}) = E_{cv} + E_v$, la energía total molecular puede expresarse en la forma resumida:

$$E_{\text{total}} = E(\text{core}) + E(\text{val}) + \sum_{A>B} Z_A Z_B / R_{AB} \quad [5.5]$$

donde se ha escrito explícitamente el término de repulsión internuclear.

Si se representa por φ_i a los orbitales con los que se construye las funciones de core Φ_A^c , la energía $E(\text{core})$ será:

$$E(\text{core}) = 2 \sum_{i=1}^{N_c} \langle \varphi_i | -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j}^{N_c} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad [5.6]$$

donde se ha introducido el hamiltoniano monoeléctrico:

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad [5.7]$$

y J_{ij} , K_{ij} representan, como es usual, las integrales bielectrónicas de Coulomb y de canje. Pueden separarse las

contribuciones de un centro, A, y de todos los demás, $A \neq B$, escribiendo [5.6] en la forma:

$$E(\text{core}) = \sum_A \left[2 \sum_{i \in A} \langle \varphi_i | -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_A}{r_{iA}} | \varphi_i \rangle + \sum_{j \in A} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] + \left\{ \sum_{B \neq A} \left[2 \sum_{i \in B} \langle \varphi_i | -\sum_A \frac{Z_B}{r_{iB}} | \varphi_i \rangle + \sum_{A > B} \left[\sum_{i \in A} (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \right] \right\} \quad [5.8]$$

Los términos incluidos en el sumatorio sobre A representan la energía del core de ese átomo; los dos últimos sumandos constituyen la interacción intercores.

Los términos monocéntricos, cuya suma hemos representado por E_{CORE}^A , son muy grandes y negativos, como se demostró en el apartado 2.2, constituyendo, así, la parte dominante de la energía molecular total si se consideran todos los electrones. En la aproximación de cores congelados, esas contribuciones son constantes para todas las geometrías moleculares y no influyen en la determinación de las propiedades químicas. Por tanto, en la aplicación de los potenciales efectivos, no se tienen en cuenta explícitamente.

Las contribuciones bicéntricas incluyen la atracción de cada core por los demás núcleos y la repulsión entre cores. Esta energía, al contrario que E_{CORE}^A , sí depende de la geometría y tiende a cero si los cores están muy separados. Si, como se ha apuntado más arriba y dado que el solapamiento entre cores es prácticamente nulo, se desprecia el efecto de canje, esa interacción puede escribirse como:

$$E_{\text{CORE}}^{AB} \approx \sum_{A \neq B} \left(-Z_A \int \frac{\rho_B(\vec{r}_i)}{r_{iA}} d\vec{r}_i \right) + \sum_{A > B} \int \frac{\rho_A(\vec{r}_i)}{r_{ij}} \frac{\rho_B(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad [5.9]$$

donde se ha introducido la expresión de las densidades

electrónicas de core:

$$\rho_B(\vec{r}) = \sum_{i \in B}^c 2 \varphi_i^* \varphi_i \quad [5.10]$$

Considerando, además, el rango de distancias presentes entre los cores en una molécula, esta interacción puede tratarse dentro de la llamada "aproximación de carga puntual", es decir, pueden aproximarse las integrales en [5.9] por sus valores asintóticos:

$$\int_{i \in B} \frac{\rho_B(\vec{r})}{r_A} d\tau_i \approx \frac{n_B^c}{R_{AB}} \quad [5.11]$$

$$\int_{i \in A} \int_{j \in B} \frac{\rho_A(\vec{r}_i) \rho_B(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \approx \frac{n_A^c n_B^c}{R_{AB}} \quad [5.12]$$

De esta forma, la energía [5.9] puede expresarse como:

$$E_{CORE}^{AB} = \sum_{A \neq B} \sum \left(-Z_A \frac{n_B^c}{R_{AB}} \right) + \sum_{A > B} \sum \frac{n_A^c n_B^c}{R_{AB}} = \sum_{A > B} \sum \left(-\frac{Z_A n_B^c}{R_{AB}} - \frac{Z_B n_A^c}{R_{AB}} + \frac{n_A^c n_B^c}{R_{AB}} \right) \quad [5.13]$$

Si se combina esta expresión con el término constante de repulsión internuclear,

$$E_{CORE}^{AB} + \sum_{A > B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \sum_{A > B} \sum \frac{(Z_A - n_A^c)(Z_B - n_B^c)}{R_{AB}} = \sum_{A > B} \sum \frac{n_A^v n_B^v}{R_{AB}} \quad [5.14]$$

se obtiene, como cabía esperar, la energía de repulsión entre las cargas efectivas dadas por el número de electrones de valencia de cada átomo.

Tras esas aproximaciones, la energía molecular total [5.5] puede escribirse como:

$$E_{total} = E_{CORE}^A + E(val) + \sum_{A > B} \sum \frac{n_A^v n_B^v}{R_{AB}} \quad [5.15]$$

En el apartado siguiente se analizarán las razones que

permiten suponer la validez del conjunto de aproximaciones de carga puntual, y que son independientes del propio formalismo de potenciales efectivos. Sin embargo, representan un complemento simplificador que, como veremos, apenas supone pérdida de calidad en los resultados.

Puesto que solamente se van a tratar explícitamente los electrones de valencia, la energía molecular total vendrá dada por:

$$E^v(\text{mol}) = E(\text{val}) + \sum_{A>B} \sum n_A^v n_B^v / R_{AB} \quad [5.16]$$

El hamiltoniano de valencia tiene la forma usual:

$$\hat{H}^v = \sum_i^v \hat{h}_i + \sum_{ij}^v r_{ij}^{-1} \quad [5.17]$$

donde el superíndice v denota suma sobre los electrones de valencia únicamente, pero ahora el hamiltoniano monoeléctrico es:

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_A \left[-\frac{Z_A}{r_{iA}} + \hat{U}_A^{EFRP} \right] \quad [5.18]$$

La interacción de los electrones de valencia con los cores atómicos, así como la acción de los efectos relativistas inducidos, quedan tratados mediante el operador \hat{U}_A^{EFRP} que, como se ha expuesto, constituye el potencial apropiado para tratamientos moleculares no relativistas.

En la medida en que los electrones de valencia se tratan sin ninguna aproximación, el uso de potenciales efectivos es compatible con cualquier función de onda ψ y cualquier nivel de precisión metodológica, con la importante ventaja de que la dimensión del problema original se reduce espectacularmente.

Para el caso particular -y más extendido- de una función de onda Hartree-Fock construida con un sólo determinante, la función de valencia ψ_v tendrá una forma:

$$\psi_v = (N!)^{-1/2} \left| \phi_1^v \bar{\phi}_1^v \phi_2^v \bar{\phi}_2^v \dots \phi_N^v \bar{\phi}_N^v \right| \quad [5.19]$$

donde los ϕ_j^v son orbitales moleculares representados por medio de funciones de base apropiadas, es decir,

$$\phi_j^v = \sum_{\mu} c_{j\mu} \chi_{\mu}^v \quad [5.20]$$

La energía total para el estado fundamental representado por la función [5.19], viene dada, como es sabido, por:

$$E(\text{val}) = 2 \sum_j H_j + \sum_{j,k} (2J_{jk} - K_{jk}) \quad [5.21]$$

donde la suma sobre los índices j, k se lleva a cabo con los orbitales [5.20], y los distintos términos son:

$$\begin{aligned} H_j &= \langle \phi_j^v | \hat{h}_1 | \phi_j^v \rangle \\ J_{jk} &= \langle \phi_j^v(1) \phi_k^v(2) | r_{12}^{-1} | \phi_j^v(1) \phi_k^v(2) \rangle \\ K_{jk} &= \langle \phi_j^v(1) \phi_k^v(2) | r_{12}^{-1} | \phi_k^v(1) \phi_j^v(2) \rangle \end{aligned} \quad [5.22]$$

El procedimiento de cálculo completo es idéntico al esquema Hartree-Fock convencional por lo que se omitirá su descripción (ver, por ejemplo, refa. 3). La matriz de Fock de valencia tendrá la forma usual excepto por la presencia del término adicional debido al potencial efectivo:

$$F = H + 2J - K \quad [5.23]$$

$$H = T + V + V^{\text{pe}} \quad [5.24]$$

Si se introduce el desarrollo [5.20], los elementos de matriz en función del conjunto de base, son:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \langle \eta_\mu | -\frac{\nabla^2}{2} | \eta_\nu \rangle \\ V_{\mu\nu} &= \langle \eta_\mu | -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} | \eta_\nu \rangle \\ J_{\mu\nu} &= \sum_f \sum_\sigma D_{fs} \langle \eta_\mu \eta_\nu | \eta_f \eta_\sigma \rangle \\ K_{\mu\nu} &= \sum_f \sum_\sigma D_{fs} \langle \eta_\mu \eta_f | \eta_\nu \eta_\sigma \rangle \\ D_{fs} &= 2 \sum_j f_j C_{jp} C_{js} \end{aligned} \quad [5.25]$$

donde todas las integrales tienen un significado bien conocido y la matriz densidad se construye considerando la ocupación f_j del orbital molecular ϕ_j . La matriz adicional V^P en [5.24], construida mediante el potencial efectivo, tiene por elementos:

$$V_{\mu\nu}^P = \langle \eta_\mu | \sum_A \hat{U}_A^{EFP} | \eta_\nu \rangle \quad [5.26]$$

Aunque, respecto a un cálculo con todos los electrones, ahora aparece un factor adicional en la matriz H, piénsese en la gran reducción del número de integrales bielectrónicas $J_{\mu\nu}$, $K_{\mu\nu}$ que supone trabajar solamente con los electrones de valencia. Por otro lado, las integrales que componen [5.26] son monoeléctricas y el tiempo de cálculo requerido para su evaluación es del mismo orden que el empleado para las integrales de energía potencial, lo que supone un incremento del tiempo de cómputo total casi despreciable, como podrá apreciarse en el apartado 5.5.

La evaluación de los elementos de matriz $V_{\mu\nu}^P$ se reduce a una suma de integrales del tipo:

$$V_{\mu\nu}^p = \sum_A \langle \eta_\mu | U_A^p(r) | \eta_\nu \rangle + \sum_{\ell=0}^{L-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [U_\ell^p(r) - U_A^p(r)] \langle \ell m | \eta_\mu \rangle \langle \ell m | \eta_\nu \rangle \quad [5.27]$$

Separando la parte angular que selecciona el proyector incluido en el propio potencial, la integral a determinar se expresa como una suma de dos tipos de términos:

$$\langle \eta_\mu | U_\ell^p(r) | \eta_\nu \rangle \quad [5.28a]$$

$$\langle \eta_\mu | \ell m \rangle [U_\ell^p(r) - U_A^p(r)] \langle \ell m | \eta_\nu \rangle \quad [5.28b]$$

Si las funciones de base son orbitales gaussianos y el potencial radial se desarrolla también en términos de gaussianas, las integrales monoeléctricas [5.28] tienen la forma analítica:

$$\langle \eta_\mu | \sum_k C_{k\ell}^A r^{n_{k\ell}^A} e^{-\zeta_{k\ell}^A r^2} | \eta_\nu \rangle \quad [5.29]$$

Integrales tricéntricas de este tipo han sido bien estudiadas en diferentes lugares (4,5) y se pueden calcular eficazmente mediante algoritmos que hacen uso de funciones especiales de Bessel (6). Estos esquemas han sido convertidos en un programa de cálculo escrito por C.F. Melius e incorporado al grupo de programas POLYATOM (3). En el apartado 5.5 se expondrán brevemente las técnicas de cálculo para evaluarlas.

Una vez eliminadas las contribuciones dadas por E_{CORE}^A , la energía molecular de valencia $E^V(mol)$ se obtiene sin ninguna aproximación. Obsérvese, sin embargo, que la interacción intercores E_{CORE}^{AB} ha sido tratada dentro del modelo de carga puntual. Aun cuando pudiera pensarse que se trata de una aproximación muy drástica, se comprobará a continuación que su introducción apenas influye sobre la energía final.

5.3 APROXIMACION DE CARGA PUNTUAL EN LA INTERACCION INTERCORES.

Aunque no es una característica inherente al modelo de potenciales efectivos, el tratamiento de la energía de interacción intercores dentro de la aproximación de carga puntual, es un procedimiento seguido en la práctica totalidad de los esquemas de cálculo de pseudopotenciales. Sin embargo, hasta donde nos es conocido, no ha aparecido ningún análisis de la influencia de esa aproximación en las energías finales, con la única excepción de un trabajo sobre potenciales modelo para moléculas con átomos alcalinos, en el que se determinó la corrección al core puntual mediante perturbaciones (7).

Con el fin de determinar el error cometido al tratar E_{CORE}^{AB} como repulsión entre cores puntuales, se ha de calcular el valor de la expresión:

$$\xi = E_{CORE}^{AB} + \sum_{A>B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad [5.30]$$

utilizando la ecuación [5.9], y compararlo con su aproximación dada por $n_A^v n_B^v / R_{AB}$. Al trabajar con dicha ecuación, se ha despreciado el canje: considerando el rango de distancias intercores y que el error final cometido al utilizar cores puntuales, como se demostrará, es muy pequeño, la importancia del canje entre los electrones de cores diferentes debe ser de todo punto insignificante.

Designando las integrales [5.11] y [5.12] por V_B y J_{AB} , la energía de interacción intercores [5.30] podrá escribirse en la forma:

$$\epsilon_{AB} = \sum_{A>B} \sum (- Z_A V_B - Z_B V_A + J_{AB} + Z_A Z_B / R_{AB}) \quad [5.31]$$

Según se expuso en 2.3, Politzer y Parr (8) han demostrado que la densidad electrónica de un átomo puede representarse adecuadamente por una función exponencial:

$$f(r) = \alpha \exp (-\beta r) \quad [5.32]$$

Se ha procedido a ajustar funciones de este tipo a las densidades electrónicas de core [5.10] calculadas a partir de las funciones atómicas prácticamente exactas de Clementi, siguiendo un procedimiento de mínimos cuadrados con la condición de normalización impuesta a las funciones obtenidas. La precisión de tales ajustes puede comprobarse mediante los datos de la tabla 5.1, para algunos de los átomos considerados. Se muestran las diferencias entre la carga calculada mediante las funciones [5.32] y la carga real, por un lado, y los coeficientes de correlación encontrados en los ajustes, por otro.

TABLA 5.1

Atomo	Dif. carga de core ²	Coef.correlación
C	0.0	-.99985
F	0.0	-.99968
S	4x10 ⁻⁸	-.99749
Cl	4x10 ⁻⁸	-.99735
Ge	8x10 ⁻⁷	-.99432
Br	2x10 ⁻⁷	-.99641

(a): Valor de [5.32] integrado en (0, ∞), menos carga de core real

Tras emplear la representación funcional [5.32] para las densidades electrónicas de core, es posible expresar analíticamente las integrales V_A , V_B y J_{AB} , resultando:

$$V_k = (N_k/R) [1 - T_k \exp(-\mu_k)] \quad , \quad k = A, B \quad [5.33]$$

$$J_{AB} = (N_A N_B / R) [1 - Q_A \exp(-\mu_A) - Q_B \exp(-\mu_B)] \quad [5.34]$$

$$N_k = 8 \pi \alpha_k / \beta_k^3 \quad , \quad \mu_k = \beta_k R \quad , \quad T_k = 1 + \mu_k / 2$$

$$Q_A = [(1-\kappa)^2 (2+\kappa) / 4] + [(1-\kappa)^2 \mu_A / 8]$$

$$Q_B = [(1+\kappa)^2 (2-\kappa) / 4] + [(1+\kappa)^2 \mu_B / 8] \quad [5.35]$$

$$\kappa = (\beta_A^2 + \beta_B^2) / (\beta_A^2 - \beta_B^2)$$

Para un enlace homonuclear, la integral de Coulomb es:

$$J_{AA} = (N_A^2 / R) [1 - P_A \exp(-\mu_A)] \quad [5.36]$$

con $P_A = 1 + (11/16)\mu_A + (3/16)\mu_A^2 + (1/48)\mu_A^3 \quad [5.37]$

y en tal situación, $V_A = V_B = V$.

Puesto que todas las expresiones son función de los parámetros α y β de las exponenciales [5.32], y de la distancia intercores, se puede evaluar la corrección a la energía de repulsión entre cargas puntuales de una forma inmediata. En efecto, usando [5.33]-[5.37], la energía de interacción [5.31] puede escribirse como:

$$\xi = \sum_{A>B} \left[\frac{(Z_A - N_A)(Z_B - N_B)}{R_{AB}} + \frac{N_A e^{-\mu_A}}{R_{AB}} (Z_B T_A - N_B Q_A) + \frac{N_B e^{-\mu_B}}{R_{AB}} (Z_A T_B - N_A Q_B) \right] \quad [5.38]$$

pues $N_k = 8 \pi \alpha_k / \beta_k^3$, $k=A, B$, resulta ser la carga integrada en $(0, \infty)$. La corrección a la repulsión entre cores puntuales será, precisamente:

$$\Delta_{rep} = \sum_{A>B} \left[\frac{N_A e^{-\mu_A}}{R_{AB}} (Z_B T_A - N_B Q_A) + \frac{N_B e^{-\mu_B}}{R_{AB}} (Z_A T_B - N_A Q_B) \right] \quad [5.39]$$

Para un enlace homonuclear se encuentra, análogamente:

$$\Delta_{rep} = \frac{N_A e^{-\mu_A}}{R} (2 \bar{z}_A T_A - N_A P_A) \quad [5.40]$$

Se ha calculado la corrección Δ_{rep} a las energías de repulsión entre cores puntuales, para distintas distancias de enlace en las moléculas de $ClNa$ y Na_2 . La razón para elegir estos ejemplos es que, como se ha citado anteriormente, Leasure y col. (7) han elaborado recientemente un potencial modelo en el que la corrección a la repulsión entre cores puntuales se realiza siguiendo un esquema perturbativo. Dadas las diferencias de procedimiento, se ha considerado de interés comparar las correcciones establecidas por esos autores con las determinadas por los valores de Δ_{rep} , [5.39] y [5.40]. Tal comparación sólo es posible para esas moléculas, por ser los únicos ejemplos citados en la referencia aludida.

Los datos correspondientes se muestran en la tabla 5.2: se observa que las correcciones calculadas mediante nuestro esquema son, en general, más bajas que las determinadas por la técnica de perturbaciones citada. Sin embargo, el acuerdo es lo suficientemente notable como para concluir que las correcciones dadas por Δ_{rep} son una buena estimación del error cometido al calcular la interacción intercores como cargas puntuales, y para justificar el empleo de esta aproximación.

Se ha calculado Δ_{rep} para un gran número de enlaces a la distancia de equilibrio experimental. Tales correcciones se muestran en la tabla 5.3 para algunas de las moléculas estudiadas. Los valores demuestran claramente que, a la distancia de enlace típica de la mayoría de las moléculas, los

TABLA 5.2

Corrección a la energía de interacción intercores calculada en la aproximación de carga puntual.			
Molécula	Distancia internuclear	Perturbaciones ^a	Este trabajo ^b
ClNa	3.7	4.9×10^{-4}	4.4×10^{-4}
	4.3	7.0×10^{-5}	5.7×10^{-5}
	4.461 (exp)	6.0×10^{-6}	8.7×10^{-6}
	5.0	4.0×10^{-6}	2.1×10^{-6}
Na ₂	4.0	1.6×10^{-3}	2.5×10^{-3}
	4.5	6.0×10^{-4}	4.2×10^{-4}
	5.0	3.1×10^{-4}	8.0×10^{-5}
	5.818 (exp)	1.7×10^{-4}	6.9×10^{-5}
	6.0	1.5×10^{-4}	3.7×10^{-5}

Todos los valores en u.a.

(a): Tomado de ref.7 ; (b): Expresiones [5.39] y [5.40]

TABLA 5.3

Corrección a la repulsión entre cores puntuales			
Enlace	Δ_{rep} (u.a.)	Enlace	Δ_{rep} (u.a.)
C-C	5.5×10^{-8}	F-F	3.0×10^{-14}
F-Li	1.0×10^{-4}	S-S	1.3×10^{-7}
S-C	4.2×10^{-8}	F-K	2.4×10^{-3}
F-S	1.8×10^{-7}	K-K	1.2×10^{-4}
Cl-K	1.8×10^{-4}	S-Se	4.1×10^{-6}
Se-Se	3.3×10^{-5}	Br-Na	2.9×10^{-5}
Br-Cl	2.5×10^{-7}	Br-Br	2.1×10^{-6}

Valores calculados por [5.39] y [5.40] en diatómicas a
la distancia de enlace experimental, tomada de ref.9

cores están lo suficientemente alejados como para suponer que su interacción es la mera repulsión electrostática entre sus cargas.

Solamente en aquellos enlaces en que aparecen un átomo alcalino y un halógeno, el error inherente a la aproximación es del orden de 10^{-4} u.a.. El carácter fuertemente iónico de tales enlaces y la presencia de importantes efectos de correlación en alcalinos, como ha sido extensamente comentado en el capítulo 2, establecen claras diferencias con el resto de los enlaces y parecen ser la causa de que el modelo de cargas puntuales sea algo menos preciso. Obsérvese, en particular, que los mayores errores se dan precisamente en enlaces de alcalinos con flúor, átomo fuertemente polarizante. El efecto disminuye notoriamente al aumentar el volumen atómico del halógeno y, así, para un enlace Br-Na el error Δ_{rep} es comparable al de cualquier otro.

Un aspecto no tratado en el anterior análisis es el comportamiento de la aproximación en distancias de enlace inferiores a las de equilibrio. Para valores bajos de R_{AB} cabe esperar que la corrección sea considerablemente mayor que los valores típicos dados por Δ_{rep} . Con el fin de suministrar una idea de la magnitud de tales correcciones a distancias internucleares cortas, se ha procedido a calcular la energía E_{CORE}^{AB} rigurosamente, es decir, utilizando la expresión [5.8], y compararla con su valor aproximado dado por la fórmula [5.14].

A tal fin, se ha llevado a cabo un cálculo molecular Hartree-Fock para tres diatómicas seleccionadas (F_2 , N_2 y Cl_2) trabajando con los cores solamente. Se han empleado las bases correspondientes a las configuraciones de core

$[1s^2]$ en F y N, y $[1s^2 2s^2 2p^6]$ en Cl, tomando los segmentos contraídos de las bases gaussianas de Dunning-Hay (10) y empleando el paquete de programas POLYATOM, cuyas características serán descritas en el apartado 5.5. Se muestran tales resultados por medio de la figura 5.1. En el eje de ordenadas de la izquierda se ha tomado la escala correspondiente al error dado por la diferencia: $E_{\text{core}}^{\text{AB}}(\text{HF}) - E_{\text{rep}}$ (cargas puntuales). El eje de la derecha representa el solapamiento entre cores.

Las curvas muestran que el error de la aproximación sólo es apreciable en distancias internucleares mucho mas pequeñas que las de equilibrio. A la escala de la gráfica, ese error ha caído prácticamente a cero en $R = 1.0$ u.a. para F_2 ($R_e = 2.67$), en $R = 1.2$ u.a. para N_2 ($R_e = 2.07$) y en $R = 2.3$ para Cl_2 ($R_e = 3.76$). Obsérvese, además, que si bien el solapamiento entre cores cae algo más despacio que el error en la energía, es igualmente despreciable mucho antes de que la distancia internuclear alcance el valor R_e , lo cual apoya las ideas previas sobre el carácter inerte y esencialmente atómico de los cores en las moléculas.

Por consiguiente, atendiendo a las pruebas presentadas, se utilizará la aproximación de carga puntual en el tratamiento de la interacción intercores. La energía molecular total de valencia vendrá dada, así, por la expresión [5.16]. En el resto del capítulo, se centrará la atención en la obtención de $E(\text{val})$, para lo cual, será conveniente realizar algunas consideraciones sobre las funciones de onda moleculares HF y sus alternativas, aspecto que abordamos a continuación.

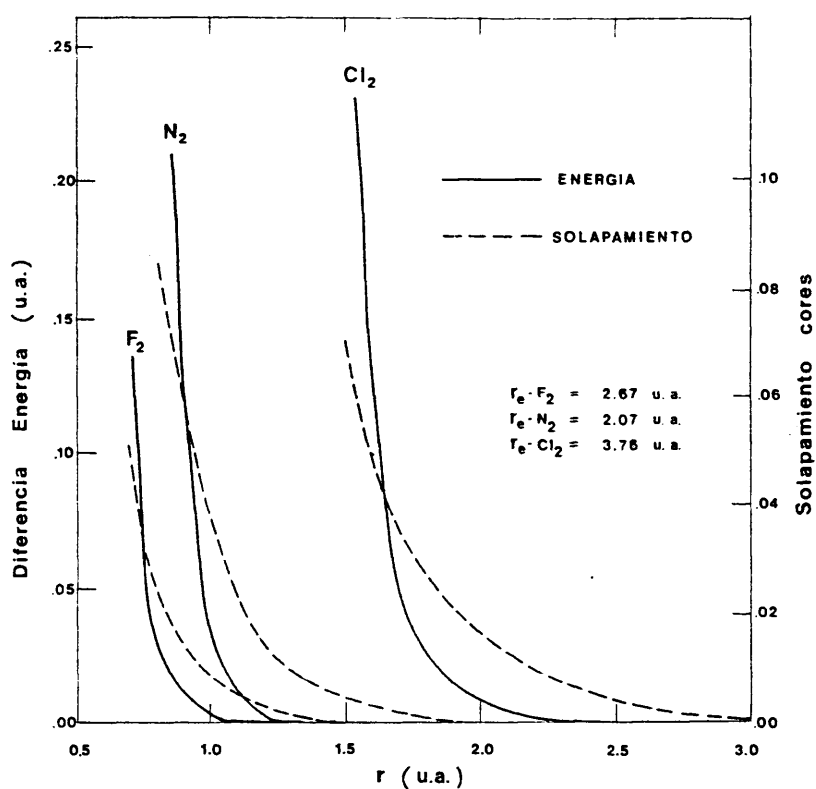


Figura 5.1 - Relación entre el error cometido con la aproximación de repulsión entre cores puntuales y el solapamiento intercores. A la distancia de equilibrio, r_e , el error es prácticamente nulo en los tres casos mostrados.

5.4 ENERGÍAS MOLECULARES GVB.

Puesto que se ha dicho que los potenciales efectivos son compatibles con cualquier procedimiento para obtener funciones de onda moleculares, será pertinente realizar algunas consideraciones sobre el método de cálculo más adecuado para las aplicaciones de los potenciales desarrollados. Actualmente, pueden encontrarse procedimientos quimicocuánticos lo suficientemente sofisticados como para disponer de resultados teóricos de gran precisión. Desgraciadamente, suelen ser de una complejidad excesiva para que puedan constituir herramientas adecuadas en la búsqueda de información teórica en Química.

El método Hartree-Fock, dentro de los esquemas ab initio, es el más ampliamente utilizado pues, con un volumen de cálculo razonable, permite llevar a cabo una descripción de la configuración electrónica molecular con calidad suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, la relativa simplicidad del procedimiento tiene una contrapartida en deficiencias bien conocidas y que, esencialmente, pueden resumirse en dos:

1. El método Hartree-Fock da lugar a una descripción de la molécula que solamente es válida en las proximidades de su geometría de equilibrio. En consecuencia, la ruptura de enlaces se trata erróneamente y las energías de disociación obtenidas solo son válidas en casos especiales.

2. El método es normalmente inadecuado para la descripción de estados moleculares excitados.

Las causas fundamentales de estas deficiencias han de buscarse en la forma monodeterminantal de la función Hartree-Fock y en la doble ocupación de sus orbitales moleculares:

$$\Psi_{\text{HF}} = \left| \varphi_1(1)\alpha \varphi_1(2)\beta \varphi_2(3)\alpha \varphi_2(4)\beta \dots \varphi_n(2n-1)\alpha \varphi_n(2n)\beta \right| \quad [5.41]$$

Las diferentes alternativas a la función de onda Hartree-Fock han dado lugar a los distintos procedimientos de cálculo CI, MCSCF, GVB, ... Aparte de la mera complejidad de manejo, estos esquemas suelen diluir con frecuencia los conceptos físicos en un intrincado formalismo y pierden el deseable control de información en excesivas complicaciones puramente técnicas. Por tales motivos, se ha elegido un método de cálculo que, si bien supone una notable mejora del esquema Hartree-Fock, mantiene la complejidad adicional en niveles todavía "manejables": el procedimiento denominado GVB-PP ("Generalized Valence Bond-Perfect Pairing"), cuyas características generales se describen a continuación, centrando la atención en las diferencias respecto al esquema Hartree-Fock. Puede encontrarse una detenida presentación del procedimiento general GVB en las referencias 11 y 12.

Una alternativa inmediata a la doble ocupación de los orbitales en la función HF, es sustituir cada término $\varphi_i\alpha\varphi_i\beta$ por otro de manera que los pares de electrones queden descritos por una expresión del tipo:

$$\varphi_i(1)\alpha\varphi_i(2)\beta \rightarrow [\varphi_{ia}(1)\varphi_{ib}(2) + \varphi_{ib}(1)\varphi_{ia}(2)]\alpha\beta \quad [5.42]$$

donde ahora la parte espacial simétrica se construye con un

orbital para cada electrón. Esta sustitución guarda estrecha semejanza con el método EV, en cuya formulación más sencilla, los orbitales se toman como simples OAs, generalmente híbridos.

En efecto, para el caso más simple de un único par electrónico -molécula de H_2 - la función HF de capas cerradas:

$$\Psi_{HF} = A[\varphi\varphi\alpha\beta]$$

es una descripción adecuada del enlace en las proximidades de la geometría de equilibrio. Sin embargo, en el límite de disociación, la representación en dos átomos de H aislados exige una función del tipo:

$$\Psi_{GVB} = A[(\varphi_1\varphi_2 + \varphi_2\varphi_1)\alpha\beta] \quad [5.43]$$

En la función HF la ortogonalidad entre φ_1 y φ_2 impide casi siempre el paso de una situación de enlace a una de disociación. En el tratamiento GVB no existe, en principio, tal restricción y, por tanto, $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = S_{12} \neq 0$. De esta forma, la función [5.43] proporciona una representación apropiada a cualquier distancia de enlace.

La energía correspondiente a la función de onda GVB anterior es:

$$E = [1/(1 + S_{12}^2)](h_{11} + h_{22} + 2S_{12}h_{12} + J_{11} + K_{12}) \quad [5.44]$$

Cuando se utiliza la forma usual del hamiltoniano no relativista, la energía total de cualquier función de onda electrónica expresada en términos de n orbitales ortonormales, puede escribirse en una forma general (11):

$$E = 2 \sum_i^n f_i h_{ii} + \sum_{i,j}^n (a_{ij} J_{ij} + b_{ij} K_{ij}) \quad [5.45]$$

donde h_{ii} representa a las integrales monoeléctricas y J_{ij} y K_{ij} a las bielectrónicas de Coulomb y de canje. Es posible demostrar (11) que esta expresión corresponde a una amplia gama de funciones de onda moleculares de particular importancia: HF-capas cerradas, HF-capas abiertas, MCSCF, GVB, ..., con la única diferencia en cada caso del valor de los coeficientes f_i , a_{ij} , b_{ij} . Para una función monodeterminantal de capas cerradas, $f_i=1$, $a_{ij}=2$, $b_{ij}=-1$.

Lo importante de esta situación es que el procedimiento de solución de las ecuaciones del modelo es análogo para todos los tipos de funciones de onda mencionadas, y existe una metodología bien desarrollada para el manejo de expresiones del tipo [5.45].

Los serios inconvenientes que, por el contrario, se asocian con tratamientos de funciones construidas con orbitales no ortogonales, sugieren la restricción:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad [5.46]$$

Para el ejemplo de un par electrónico que se está considerando, se ve que la energía asociada ([5.44]) no tiene la forma general apuntada. Pero si se lleva a cabo una transformación del tipo:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{C_1+C_2}} (\sqrt{C_1} \varphi'_1 + \sqrt{C_2} \varphi'_2) \quad [5.47]$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{C_1+C_2}} (\sqrt{C_1} \varphi'_1 - \sqrt{C_2} \varphi'_2)$$

donde, ahora, $\langle \varphi'_1 | \varphi'_1 \rangle = 0$ y $C_1, C_2 > 0$, resulta una energía:

$$E = (1/C_1^2 + C_2^2) [C_1^2 (2h_{11} + J_{11}) + C_2^2 (2h_{22} + J_{22}) - 2C_1 C_2 K_{12}]$$

que sí cumple la expresión [5.45]. De esta forma, la función de onda se convierte en:

$$\Psi_{\text{GVB}} = A [(C_1 \varphi'_1 \varphi'_1 - C_2 \varphi'_2 \varphi'_2) \alpha \beta] \quad [5.48]$$

Puede, además, elegirse $C_1^2 + C_2^2 = 1$, con lo que en la energía [5.45] resulta: $f_1 = a_{11} = C_1^2$, $a_{ij} = b_{ii} = 0$ y $b_{ij} = -2C_1 C_2$.

Esta función de onda de dos electrones es, en consecuencia, una combinación de los dos determinantes:

$$\Psi_{\text{GVB}} = C_1 |\varphi'_1 \varphi'_1 \alpha \beta| - C_2 |\varphi'_2 \varphi'_2 \alpha \beta| \quad [5.49]$$

El solapamiento entre los orbitales iniciales del par, en función de la transformación [5.47], será simplemente:

$$S_{12} = (C_1 - C_2) / (C_1 + C_2) \quad [5.50]$$

Puesto que la función de onda [5.49] representa la combinación de dos configuraciones, el valor del solapamiento constituirá una medida de la importancia de la contribución de una segunda configuración. Así, en casos donde la función HF sea una buena descripción de la molécula, un coeficiente del par será mucho mayor que el otro y, por tanto, el solapamiento tenderá a 1. Por el contrario, valores bajos de S_{12} indican que tanto C_1 como C_2 son lo suficientemente elevados como para que la función GVB establezca una clara diferencia respecto a una monodeterminantal. Así, se encuentra (12) que para enlaces σ en moléculas diatómicas, el solapamiento es de 0.82 - 0.93, lo que

se traduce en una disminución de la energía HF en 0.02-0.005 u.a.. Por el contrario, los enlaces π están peor descritos por una sola configuración, el solapamiento varía entre 0.55 y 0.75 y la energía HF se reduce en 0.05-0.03 u.a..

Naturalmente, el solapamiento disminuye con la separación internuclear y, así, en el límite de disociación, ambos coeficientes son iguales y el solapamiento es cero. Esta es la situación que el esquema Hartree-Fock normalmente no puede describir; en la presente formulación se observa que al disociarse, los dos términos de la función GVB son igualmente importantes.

Resulta ilustrativo estudiar esta descripción en la molécula de hidrógeno. Se ha llevado a cabo un cálculo GVB, utilizando la base de la tabla 5.4. Los orbitales ϕ_1 y ϕ_2 son, respectivamente, los OMs:

$$\begin{aligned} 1\phi_g &= s(A) + s(B) + p_z(A) - p_z(B) \\ 1\phi_u &= s(A) - s(B) - p_z(A) - p_z(B) \end{aligned} \quad [5.51]$$

El método de cálculo conduce a una optimización de los orbitales [5.51] y de los coeficientes C_1 y C_2 . Los resultados finales se muestran en la tabla 5.5, donde se incluyen los

TABLA 5.4

Base (4s,1p)/[2s,1p] para el átomo de hidrógeno.					
Función :	s(3)			s(1)	p
Exponente:	13.44	2.016	0.4541	0.1237	0.8000
Coficiente:	.032696	.023162	.817009	1.0	1.0

TABLA 5.5

Cálculos GVB para la molécula de hidrógeno.						
1. Curva de energía potencial.						
Distancia internuclear (u.a.)			Energía (u.a.)			
1.302			-1.1431386			
1.402			-1.1472934			
1.432			-1.1476860			
1.452			-1.1477636			
1.502			-1.1473813			
20.00			-0.9985537			
2. Función de onda GVB: $\Psi = A [(C_1 1\sigma_g^2 - C_2 1\sigma_u^2) \alpha\beta]$						
	s(3) _A	s(1) _A	p _A	s(3) _B	s(1) _B	p _B
R = 1.402 u.a. (exp.): C ₁ = 0.994050, C ₂ = 0.108923						
1	.408086	.172069	.017510	.408086	.172069	-.017510
1	.966947	.242963	-.026331	-.966947	-.242963	-.026331
R = 20.00 u.a. : C ₁ = 0.707107, C ₂ = 0.707107						
1	.409910	.360471	.000032	.409910	.360471	-.000032
1	.409910	.360471	-.000032	-.409910	-.360471	-.000032

coeficientes del desarrollo de $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ en función del conjunto de base, a la distancia de equilibrio experimental (1.402 u.a.) y en el límite de disociación (20.00 u.a.).

A la distancia de equilibrio el solapamiento es 0.802491, que corresponde a una disminución respecto a la energía HF de 0.0185 u.a. Sin embargo, el dato que pone de manifiesto la principal ventaja del procedimiento es la energía de disociación: 0.149210 u.a. ó 4.060 ev.. El mejor valor HF con una base análoga es 3.74 ev. y el dato experimental 4.72, con lo que, pese a lo reducido de la base, este cálculo da cuenta

del 86% de la energía observada. Y, lo que es más importante, da una descripción básicamente correcta del proceso de disociación.

La generalización a sistemas con varios pares electrónicos es directa. La función de enlace de valencia generalizado admite una expresión:

$$\Psi_{\text{GVB}} = A \left[(c_{1a} c_{1b} + c_{1b} c_{1a})_{12} \alpha_1 \beta_2 (c_{2a} c_{2b} + c_{2b} c_{2a})_{34} \alpha_3 \beta_4 \dots \dots (c_{na} c_{nb} + c_{nb} c_{na})_{2n-1, 2n} \alpha_{2n-1} \beta_{2n} \right] \quad [5.52]$$

En el estudio de este tipo de funciones, se aplica usualmente la condición [5.46] a la que se denomina "restricción de ortogonalidad fuerte". Para la inmensa mayoría de los sistemas moleculares, ello no implica ninguna limitación importante, pues se suele aplicar a orbitales que presentarían solapamientos casi nulos. Debido a la ortogonalidad que se impone a los orbitales de cada término en la expresión [5.52], se llaman "de pares separados" a las funciones así descritas.

Dada la forma simétrica de la parte espacial de cada término en una función de pares separados, la antisimetría requerida exige que la parte de spin de cada par tenga la forma $[\alpha(i) \beta(j) - \alpha(j) \beta(i)]$. De esta manera, se habla de "apareamiento en singlete" o "apareamiento perfecto" (en inglés, "perfect pairing"), simbolizado por las siglas PP. Se denomina función GVB-PP a la que incorpora la condición de ortogonalidad fuerte y el esquema de apareamiento perfecto.

Al centrar la representación en funciones de dos electrones, se puede tener en cuenta una importante contribución de correlación electrónica. Por otro lado, la

elección de pares como fundamento del modelo, impone la idea química de enlace desde el principio.

Dentro del esquema general de pares separados, existe aún una cierta libertad para fijar el tipo de función de cada par en la expresión de $\Psi_{\text{GVB-P}}$. Hay precedentes antiguos al respecto; particularmente conocida es la función de geminales ortogonales (13):

$$\Psi_{\text{G}} = A \left[\Omega_1(1,2) \alpha_1 \beta_2 \Omega_2(3,4) \alpha_3 \beta_4 \dots \Omega_n(2n-1, 2n) \alpha_{2n-1} \beta_{2n} \right] \quad [5.53]$$

donde cada par electrónico se describe mediante una cierta función -geminal- construida como combinación lineal de M orbitales:

$$\Omega_i(\mu, \nu) = \sum_{k=1}^M \pm C_{ki} \varphi_{ki}(\mu) \varphi_{ki}(\nu) \quad [5.54]$$

con $\langle \varphi_{ki} | \varphi_{kj} \rangle = \delta_{kj}$. Puesto que M puede ser tan elevado como se desee, es posible tener en cuenta la correlación entre los electrones de cada par hasta cualquier grado de aproximación. Sin embargo, los efectos de correlación dominantes para cada par pueden ser considerados con desarrollos [5.54] muy limitados. En particular, puede tomarse $M=2$ y escribir (14):

$$\Omega_i(\mu, \nu) = C_{1i} \varphi_{1i}(\mu) \varphi_{1i}(\nu) - C_{2i} \varphi_{2i}(\mu) \varphi_{2i}(\nu) \quad [5.55]$$

lo que permite el tratamiento de la correlación dominante. Se ha demostrado (15) que los efectos que requerirían el uso de desarrollos con $M>2$ son de mucha menor importancia.

La elección [5.55] que, obviamente, es una aproximación, reduce la complejidad de la función GVB inicial no restringida y, sin embargo, retiene las principales ventajas conceptuales

sobre la función HF. Para la molécula de H_2 anteriormente tratada, la función de onda molecular se limita, como se ha visto, a una expresión del tipo [5.55].

Puede comprobarse que para una situación de N pares electrónicos descritos por la aproximación GVB-PP, la función de onda molecular final es una combinación lineal de 2^N determinantes:

$$\Psi_{\text{GVB-PP}} = \sum_{k=1}^{2^N} C_k D_k \quad [5.56]$$

siendo cada determinante D_k una permutación de:

$$D = \left| \varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \dots \varphi_N \alpha \varphi_N \beta \right| \quad [5.57]$$

Para una situación molecular concreta, pueden elegirse pares de electrones a los que se aplica el tratamiento GVB-PP y pares tratados en formalismo HF. Por otro lado, no hay razón para restringir el estudio al caso de singletes. Se puede extender el tratamiento para describir cualquier multiplicidad. Así, puede escribirse una función de onda total para la situación más general, como:

$$\Psi = A [\langle \text{HF} \rangle \langle \text{pares} \rangle \langle \text{open} \rangle] \quad [5.58]$$

donde:

$$\langle \text{HF} \rangle : \varphi_1 \varphi_2 \alpha \beta \varphi_2 \varphi_2 \alpha \beta \dots$$

$$\langle \text{pares} \rangle : (C_{11} \varphi_{11} \varphi_{11} - C_{12} \varphi_{11} \varphi_{12}) \alpha \beta (C_{21} \varphi_{21} \varphi_{21} - C_{22} \varphi_{21} \varphi_{22}) \alpha \beta \dots$$

$$\langle \text{open} \rangle : \varphi_p \alpha \varphi_{p+1} \alpha \dots$$

es decir, un grupo de electrones se describe por una función HF, otro integra el conjunto de pares electrónicos GVB y, en casos particulares, existe también un grupo de electrones

desapareados.

Para esta función, la energía total tiene la forma general [5.45] con los coeficientes (11):

$$f_i = \begin{cases} 1 & \text{si } \varphi_i \in \langle \text{HF} \rangle & (\text{ocupacion} = 2) \\ C_i^2 & \text{si } \varphi_i \in \langle \text{pares} \rangle \\ 1/2 & \text{si } \varphi_i \in \langle \text{open} \rangle & (\text{ocupacion} = 1) \end{cases} \quad [5.59]$$

$$\text{y} \quad a_{ij} = 2 f_i f_j, \quad b_{ij} = - f_i f_j$$

excepto:

$$\left. \begin{aligned} a_{ii} &= f_i \\ b_{ii} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{si } \varphi_i \text{ es un orbital del par}$$

$$b_{ij} = -1/2 \quad \text{si } \varphi_i \text{ y } \varphi_j \in \langle \text{open} \rangle \quad [5.60]$$

$$\left. \begin{aligned} a_{ij} &= 0 \\ b_{ij} &= - C_i C_j \end{aligned} \right\} \quad \text{si } \varphi_i \text{ y } \varphi_j \text{ están en el mismo par}$$

La aplicación de las condiciones variacionales en el esquema GVB conduce a ecuaciones ligeramente más difíciles de manejar que las encontradas en el procedimiento HF. La técnica computacional para el cálculo de las funciones GVB difiere apreciablemente del seguido en los esquemas moleculares tipo HF, pues, además de la optimización de los coeficientes de las funciones de prueba, el proceso iterativo debe producir los correspondientes coeficientes C_{1i} , C_{2i} de cada par del conjunto $\langle \text{pares} \rangle$. Por otro lado, la diagonalización de la matriz de Fock en cada etapa ha de contemplar la mezcla entre orbitales ocupados de cada conjunto de la función general [5.59].

Puesto que la principal intención de este apartado es la de proporcionar una visión general de las funciones de onda GVB-PP, no se considera relevante una discusión de las técnicas

computacionales inherentes al procedimiento. La descripción, siquiera somera, de tales aspectos ocuparía un considerable espacio. Por otro lado, pueden encontrarse en la bibliografía excelentes y detallados análisis al respecto (11,12,16).

5.5 APLICACIONES.

En esta última sección se expone un conjunto representativo de resultados del procedimiento GVB con potenciales efectivos y conjuntos de base contruidos según se ha expuesto en el capítulo 4. La discusión se refiere exclusivamente al potencial promedio ℓ -dependiente, $\bar{U}_\ell^p(r)$, es decir, se trata de cálculos no relativistas sin inclusión de efectos spin-órbita.

5.5.1 BLOQUE DE PROGRAMAS UTILIZADOS.

Se ha empleado el sistema general de programas para realizar cálculos moleculares ab initio conocido por el nombre genérico POLYATOM (3). Este sistema, que abarca en la actualidad más de 15 programas, es el fruto de unos 35 años de trabajo y la colaboración de más de 20 investigadores. Aunque no puede afirmarse que POLYATOM sea el mas rápido y eficiente de los programas de este tipo, es indudable que constituye uno de los más flexibles, como muestran su facilidad de uso, incorporación de variantes y amplio rango de aplicaciones. En los cálculos que presentamos, se han utilizado los siguientes programas del citado sistema:

1. PA20.

El propósito fundamental del programa es eliminar el cálculo de aquellas integrales que sean igual a cero y minimizar en lo posible el número de integrales a evaluar. Para llevar a cabo esta tarea, el programa hace uso de una matriz de transformación que especifica las propiedades de simetría de las funciones que componen el conjunto de base. Esa matriz ha de ser facilitada como entrada de datos. El programa genera, así, una lista de etiquetas correspondientes a las integrales mono- y bielectrónicas que identifican las no nulas y las relacionadas por propiedades de simetría que tienen el mismo valor. Puesto que las etiquetas generadas son almacenadas en una cinta que servirá también para conservar los valores de las integrales calculadas a continuación, el programa PA20 sólo ha de operar una vez para diferentes cálculos que mantengan una misma base.

2. PA30

Calcula las integrales de solapamiento, de energía cinética, de atracción nuclear y de repulsión bielectrónicas entre las funciones gaussianas que constituyen el conjunto de base. Las funciones de base han de tener la forma general:

$$\eta_{\mu}(\vec{r}_A) = N_{\mu} f_{\mu}(x_A, y_A, z_A) \sum_s C_{\mu s} N_s \exp(-\alpha_s r_A^2) \quad [5.61]$$

donde \vec{r}_A es el vector de posición referido a un cierto origen común a toda la molécula. La parte

$$g_s(\vec{r}_A) = N_s f_s(x_A, y_A, z_A) \exp(-\alpha_s r_A^2) \quad [5.62]$$

es la gaussiana primitiva cuyo exponente, α_s , y coeficiente en el desarrollo [5.61], $C_{\mu s}$, han sido determinados en el apartado 4.4.5. La forma del prefactor cartesiano:

$$f_s(x_A, y_A, z_A) = x^l y^m z^n \quad [5.63]$$

define el tipo de gaussiana (s, x, x^2 , yz, etc.).

Tras la entrada de datos constituida por la especificación del tipo (l,m,n), coeficiente y exponente de cada gaussiana primitiva, así como diversas opciones del programa, PA30 renormaliza la base y procede a calcular las integrales monoeléctricas haciendo uso de la información facilitada por PA20. El mismo proceso se lleva a cabo para las integrales bielectrónicas $\langle \eta_\mu \eta_\nu | r_{12}^{-1} | \eta_\rho \eta_\sigma \rangle$. El programa copia en cinta la información relativa a cada integral: índices μ, ν, \dots , dígitos de identificación de tipo y de valor cero, y su valor calculado.

La etapa correspondiente al cálculo de las integrales bielectrónicas es, con mucho, la que consume mayor tiempo de cómputo. Por tal motivo, es aquí donde la enorme disminución del tamaño de la base producida por el uso de potenciales efectivos, da lugar a una importante reducción del tiempo de cálculo. Un ejemplo ilustrativo se presenta en la tabla 5.6 para la molécula de Cl_2 , en la que se compara el número de integrales necesarias con todos los electrones con el caso equivalente en que se emplean potenciales efectivos. Los datos mostrados se refieren evidentemente a cálculos con bases de un mismo nivel de precisión.

TABLA 5.6

Número de integrales necesarias en un cálculo de la molécula de Cl ₂ .				
Cálculo	Base	Num.funciones	Monoelectr.	Bielectr.
Todos los electrones	(12s,8p)/ [6s,4p]	36	1998	222111
Sólo valencia Pot.efectivo	(4s,4p)/ [2s,2p]	16	544 ^a	9316

(a): Incluyendo las integrales debidas al potencial efectivo

3. LOCAL.

Este programa tiene como objetivo calcular las integrales del potencial efectivo desarrollado analíticamente en forma de funciones gaussianas. La versión aquí utilizada es una modificación del programa original de C.F.Melius, para ser integrada en PA30.

El cálculo de los elementos de matriz $V_{\mu\nu}^{ps}$ -expresiones [5.24] y [5.26]- implica la determinación de sumas de integrales monoeléctricas del tipo:

$$\langle \eta_\mu | r^n \exp(-\zeta r^2) | \eta_\nu \rangle \quad [5.64]$$

En el caso más general en que tanto las funciones de base como el potencial pertenezcan a átomos diferentes (integral tricéntrica), las propiedades de las gaussianas permiten desarrollar las funciones de base en torno al centro correspondiente al operador, con lo que las partes radiales se expresan en términos de distancias \overline{AC} y \overline{AB} si $\hat{U}^{EPR} \in A$, $\mu \in B$.

$\gamma \in \mathbb{C}$.

Considerando la representación general de los potenciales efectivos, los elementos de matriz $V_{\mu\nu}^{rs}$ pueden expresarse como combinación lineal de armónicos esféricos y de integrales básicas del tipo (4):

$$\int_0^\infty M_j(cr) r^n \exp(-\zeta r^2) dr \text{ y } \int_0^\infty M_j(cr) M_j'(cr) r^n \exp(-\zeta r^2) dr \quad [4.65]$$

siendo $M_j(cr)$ funciones de Bessel esféricas de primera especie, con argumento cr , donde c es un factor numérico que depende de los exponentes gaussianos. La evaluación de estas integrales se logra mediante el uso de las funciones especiales (6):

$$\begin{aligned} \text{función de error: } \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \\ \text{función de Dawson: } d(x) &= e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt \\ \text{función híbrida: } h(x) &= e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} \operatorname{erf}(t) dt \end{aligned} \quad [5.66]$$

La determinación numérica de estas funciones se lleva a cabo de una forma computacionalmente más eficiente mediante ajustes polinómicos de Chebyshev de grado tal que en ningún caso el valor exacto y el aproximado difieran en más de 10^{-12} . Se han propuesto otros esquemas alternativos para el cálculo de las integrales [5.65] (5).

Esquemáticamente, el programa LOCAL realiza las siguientes etapas:

- (i) Lectura de la información relativa a las funciones de base contenida en la cinta grabada por PA20.
- (ii) Creación de una nueva cinta con las etiquetas monoeléctronias escritas en PA20.
- (iii) Grabación en la cinta anterior de las integrales

de la matriz V de atracción nuclear.

- (iv) Impresión de la base completa renormalizada.
- (v) Lectura del potencial efectivo analítico como entrada de datos.
- (vi) Test de simetría del producto $\eta_{\mu}(B) \eta_{\nu}(C)$ y expansión en torno al centro del potencial, A . Cálculo de las integrales monocéntricas $\langle \eta_{\mu}(A) \hat{U}_L^P(r_A) \eta_{\nu}(A) \rangle$ y $\langle \eta_{\mu}(A) ||1m\rangle [\hat{U}_L^P(r_A) - \hat{U}_L^P(r_A)] <1m|| \eta_{\nu}(A) \rangle$ mediante las técnicas apuntadas. Lo mismo para las integrales bicéntricas y tricéntricas.
- (vii) Construcción de cada elemento $V_{\mu\nu}^{PS}$ por la combinación adecuada de las integrales calculadas en (vi).
Construcción de la matriz V^{PS} .
- (viii) Construcción de la matriz de potencial total $V + V^{PS}$ e impresión de ambas.
- (ix) Copia en la cinta grabada por PA30 de la matriz de potencial total que sustituye a la V . Esta cinta, que contiene todas las integrales necesarias para el proceso autoconsistente, será la entrada de datos para el cálculo de la función de onda molecular.

El tiempo de cómputo requerido por LOCAL es prácticamente insignificante: la construcción de la matriz V^{PS} necesita aproximadamente el mismo que el necesario para la matriz de atracción nuclear V . Con 25 funciones de base, por ejemplo (325 integrales monoeléctricas), el tiempo CPU requerido por LOCAL es de 4.6 segundos en un ordenador IBM 4341.

4. GVBTDQ.

Este programa constituye una versión actualizada del inicialmente denominado PA75, basado en el trabajo de W.J.Hunt y col. (12,16). Aunque principalmente concebido para la determinación de funciones de onda GVB, permite igualmente realizar cálculos HF de capas cerradas y abiertas. Dada la forma tan general que se admite para la función de onda total, [5.58], el programa selecciona el tipo de cálculo a realizar según la configuración electrónica de entrada que especifica las diferentes partes de dicha función. En el importante caso particular de una configuración de capas cerradas, $\langle \text{open} \rangle = \emptyset$ y se tendrá una función GVB-PP. Si, además, se especifica que el número de pares en $\langle \text{pares} \rangle$ sea nulo, se tratará de una función HF monodeterminantal convencional.

Como el conjunto de base utilizado no es ortogonal, la ecuación matricial de capas cerradas tiene la forma:

$$F C = S C E \quad [5.67]$$

que ha de transformarse a una base ortonormal mediante una matriz T , tal que $T^* S T = 1$. Con ello, $F' = T^* F T$ y $C' = T^* C$ y se obtiene el problema de valores propios usual:

$$F' C' = C' E \quad [5.68]$$

Una peculiaridad de este programa es que permite elegir T , y puede emplearse una matriz determinada mediante la transformación entre orbitales según representaciones irreducibles del grupo puntual de la molécula. Esta matriz ha de prepararse previamente a la utilización del programa.

Igualmente, ha de facilitarse como entrada de datos, una estimación inicial de C para la primera iteración.

Por otro lado, GVBTDW utiliza una expresión de la energía en la forma [5.45], por lo que han de calcularse los coeficientes f_i , a_{ij} , b_{ij} . Si bien pueden facilitarse como datos, el propio programa dispone de la información necesaria para su determinación. Para ello es preciso adoptar cierta convención sobre la numeración de las diferentes capas de la función [5.58], que debe formar parte del bloque de entrada.

Junto con la función de onda final y las energías orbitales y total, el programa imprime como salida la matriz de transformación T , así como un análisis de población de Mulliken y momento dipolar calculado. En la siguiente sección, se presentarán aplicaciones concretas que permitirán analizar el comportamiento de GVBTDW.

Los cuatro programas empleados pueden utilizarse secuencialmente sin ningún tipo de etapa intermedia, pues la salida de cada uno se ha dispuesto de forma que constituya la entrada del siguiente. De esta manera, pueden obtenerse los resultados moleculares en un solo cálculo. En algunas de las aplicaciones que se mostrarán a continuación, se indica la información relativa al tiempo necesario para el trabajo computacional total.

5.5.2 RESULTADOS.

Se exponen a continuación los resultados de aplicar los potenciales efectivos y conjuntos de base desarrollados, al cálculo de funciones de onda y propiedades moleculares representativas. En ocasiones, se mostrará, además, la oportuna comparación entre los tratamientos Hartree-Fock y GVB-PP para el estudio de los electrones de valencia.

Puesto que el objetivo principal es la realización de un primer análisis de la calidad de las aproximaciones subyacentes al formalismo presentado, no se ha considerado conveniente la acumulación de gran número de casos. Asimismo, se ha evitado el estudio de ejemplos de complejidad tal que desviasen la atención del objetivo citado. Se discuten los resultados de la metodología propuesta en las siguientes situaciones:

- a). Determinación de propiedades espectroscópicas en la molécula de FH.
- b). Mismo estudio que en a), para ClLi.
- c). Comparación energías orbitales con cálculos de todos los electrones y determinación de constantes espectroscópicas en Cl₂.
- d). Predicción de propiedades espectroscópicas para el ion molecular Ar₂⁺.
- e). Análisis de distribución de cargas y momento dipolar en CO. Estudio del enlace mediante distintos pares GVB.
- f). Comparación energías orbitales y cálculo de frecuencias de vibración en la molécula lineal SCS.

a). FH.

El estado fundamental de esta molécula, $X^1\Sigma^+$, se ha representado por la función GVB-PP de un solo par:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{GVB-1P}} &= A[1\sigma^2(C_12\sigma^2 - C_23\sigma^2)1\pi_x^21\pi_y^2\xi] = \\ &= C_1A(1\sigma^22\sigma^21\pi_x^21\pi_y^2)\xi - C_2A(1\sigma^23\sigma^21\pi_x^21\pi_y^2)\xi\end{aligned}$$

donde ξ simboliza a la función de spin total. En adelante, emplearemos la notación GVB-1P para significar que la función de onda aplica la descripción GVB-PP a un solo par, GVB-2P a dos pares, etc.

La base empleada en el cálculo es

$$F : (4s, 4p, 1d) / [2s, 2p, 1d]$$

$$H : (4s, 1p) / [2s, 1p]$$

en la que se ha incluido una función de polarización d con exponente 0.9 para el flúor y una p con $\alpha = 1.0$ en el hidrógeno, ambas tomadas de los conjuntos de Dunning-Hay (10). Esa base da lugar a 19 funciones para describir la configuración de valencia, con lo que es preciso calcular 190 integrales monoeléctricas y 18145 bielectrónicas. Las propiedades de simetría analizadas por el programa PA20 reducen a 76 y 5257, respectivamente, tales números. El tiempo CPU necesario para llevar a cabo las diferentes etapas en un ordenador IBM 4341, es: 3.66 segundos (PA20), 18.82 (PA30), 1.05 (LOCAL) y 129.29 (GVBTDW).

Los dos OMs del par, 2σ y 3σ , corresponden a la combinación lineal de los OAs $2p_z(F) \pm 1s(H)$. A la distancia de enlace en el mínimo de la curva de potencial, los coeficientes del par son:

$$C_1 = 0.994537 \quad C_2 = 0.104384$$

lo que significa un solapamiento de 0.810024. Recordando lo expuesto en 5.4 sobre la relación entre ese dato y la energía Hartree-Fock, se observa que la función GVB-1P es sólo una mejora moderada respecto a un esquema monodeterminantal (disminución de la energía Hartree-Fock en 0.0238 u.a.). Sin embargo, a una distancia de disociación (20.00 u.a.), se tiene:

$$C_1 = 0.707240 \quad C_2 = 0.706973$$

lo que se traduce en un solapamiento de 0.000188 y una disminución de la energía HF en 0.3677 u.a.. La disociación así descrita da lugar a los dos átomos neutros.

En la tabla 5.7 se muestran las constantes espectroscópicas

TABLA 5.7

Molécula de FH. Constantes espectroscópicas.					
Constante	Todos los electrones		Sólo valencia		Exp. ^d
	GVB-1P ^a	SCF ^b	GVB-1P/PK ^c	GVB-1P/PER	
r_e (u.a.)	1.748	1.861	1.740	1.748	1.732
D_e (ev.)	4.82	4.51	4.84	4.85	6.12
w_e (cm ⁻¹)	4173		4182	4138	4138
B_e (cm ⁻¹)	20.70		20.78	20.22	20.96
$w_e x_e$ (cm ⁻¹)	147.8		146.1	154.2	89.88
α_e (cm ⁻¹)	1.030		1.023	1.044	0.798
k_e (mdin/Å)	9.885		9.925	9.719	9.720

(a): Base (9s,3p,1d/5s,1p) / [3s,2p,1d/3s,1p]. Ref.17

(b): Base DZ. Ref.4

(c): Base (5s,3p,1d/5s,1p) / [2s,2p,1d/3s,1p]. Ref.17

(d): Datos tomados de ref.18

calculadas mediante ajustes polinómicos de grado 4 a 7 puntos de las curvas de energía potencial determinadas en cada tipo de cálculo señalado. En la columna encabezada SCF tan sólo se recogen los valores de r_e y D_e citados en la bibliografía, donde no se incluye la curva de potencial.

Los datos tabulados permiten llegar a las siguientes conclusiones: todos los valores GVB-1P muestran un mismo nivel de precisión, tanto en tratamientos con todos los electrones como en esquemas que utilizan pseudopotenciales. En este último caso, se observa que tanto el pseudopotencial tipo Phillips-Kleinman de Hay (17), indicado en la tabla como PK, como nuestro potencial efectivo -datos indicados como PER-, reproducen con gran precisión los valores obtenidos con todos los electrones. Conviene resaltar, sin embargo, que los datos del potencial efectivo en este trabajo (PER), han sido obtenidos con una base más reducida que los correspondientes PK, lo que, como se observa, no sólo mantiene el nivel de precisión, sino que puede considerarse ligeramente mejor.

En lo que respecta a la energía de disociación, se aprecia que el tratamiento GVB-1P proporciona, como se ha comentado más arriba, tan sólo una ligera mejora sobre el valor SCF. Para esta molécula, sería necesario emplear tratamientos más sofisticados para dar cuenta de una parte importante del valor experimental de D_e . Pero, en resumen, puede concluirse que el potencial efectivo y la base de valencia del flúor desarrollados en 4.4, permiten mantener la calidad de cálculos con todos los electrones y bases superiores, lo que, en definitiva, se pretendía demostrar.

b). ClLi.

En esta molécula, la consideración de la región de valencia únicamente, reduce un problema de 20 electrones a uno de tan sólo 8. Por otro lado, el cloruro de litio representa el interés adicional de ser un enlace con alto grado de interacción iónica, lo que constituye una interesante prueba para el esquema molecular utilizado.

Siguiendo la sugerencia de P.J.Hay (17), se ha añadido una función p más difusa con exponente orbital 0.049 al cloro, con el fin de tener en cuenta la importante contribución iónica Cl^- en esta molécula. Además, se ha incluido un conjunto de polarización d con $\alpha = 0.837$ (4). La base así empleada es:

Cl : (4s,5p,1d)/[2s,3p,1d]

Li : (4s,4p)/[2s,2p]

lo que supone 25 funciones de base. PA20 reduce a 121 y 14719 el número de integrales monoeléctricas y bielectrónicas a calcular, de las 325 y 52975 a que da lugar la base empleada. En un ordenador IBM 4341, las diferentes etapas del cálculo requieren los siguientes tiempos de cómputo (en segundos CPU): 10, 71.20, 4.60 y 196.29.

La función de onda GVB-1P empleada es:

$$\Psi_{\text{GVB-1P}} = A [1\sigma^2 (C_1 2\sigma^2 - C_2 3\sigma^2) 1\pi_x^2 1\pi_y^2 \xi]$$

donde ξ representa a la función de spin total y los dos OMs del par corresponden a la combinación lineal $3p_z(\text{Cl}) \pm 2s(\text{Li})$.

A la distancia de 4.0 u.a. los coeficientes del par son:

$$C_1 = 0.998500 \quad C_2 = 0.054760$$

con lo que el alto coeficiente asociado a la primera

configuración indica que en esta molécula, la función HF es una buena representación (solapamiento en el par: 0.896019, disminución energía HF: 0.0067 u.a.). A una distancia de enlace de 20.00 u.a. se aprecia que no existe todavía disociación total, como muestran los coeficientes:

$$C_1 = 0.719091 \quad C_2 = 0.694916$$

A la distancia de equilibrio (~ 4.0 u.a.) la densidad electrónica calculada muestra una concentración considerablemente mayor en el átomo del cloro, en correspondencia con el importante carácter iónico de este enlace.

En la tabla 5.8 se muestran las constantes espectroscópicas calculadas mediante ajustes polinómicos de grado 2 y 3 puntos, en valores de las dos primeras columnas, y grado 4 y 6 puntos en los datos determinados en este trabajo (PER). La primera opción es debida a las curvas de potencial publicadas que sólo

TABLA 5.8

Molécula de ClLi. Constantes espectroscópicas.				
Constante	Todos los electrones GVB-1P ^a	Sólo valencia		Exp. ^c
		GVB-1P/PK ^b	GVB-1P/PER	
r_e (u.a.)	4.02	4.00	3.99	3.82
D_e (ev.)	3.75	3.72	3.85	4.88
w_e (cm ⁻¹)	597	564	619	643
B_e (cm ⁻¹)			0.647	0.706
$w_e x_e$ (cm ⁻¹)			4.76	4.50
α_e (cm ⁻¹)			0.007	0.008
k_e (mdin/Å)	1.23	1.10	1.32	1.43

(a): Base (11s, 8p, 1d/7s, 4p) / [4s, 4p, 1d/3s, 2p]. Ref.17

(b): Base (5s, 3p, 1d/5s, 4p) / [2s, 2p, 1d/2s, 2p]. Ref.17

(c): Datos tomados de ref.18

incluyen tres puntos. En las constantes en que es posible la comparación se observa que la mejor calidad respecto a los valores experimentales aparece en los datos correspondientes a nuestro potencial efectivo, a pesar de que se han utilizado bases más reducidas que en el otro tratamiento de valencia con un pseudopotencial debido a Kahn (3,14).

c). Cl₂.

Esta molécula es una de las más estudiadas en todos aquellos formalismos que hacen uso de la separación core/valencia en cualquiera de sus posibles desarrollos. La abundancia de datos disponibles en la bibliografía permite utilizar esta diatómica como referencia básica en el análisis de los valores calculados en este trabajo.

El tratamiento de valencia reduce el problema original de 34 electrones a uno de 14. Se ha aumentado la base (4s,4p) del cloro con una función p adicional y un conjunto gaussiano d de polarización, con lo que la base empleada en los cálculos que presentamos es:

Cl : (4s,5p,1d)/[2s,3p,1d]

Las 28 funciones de base resultantes requieren la determinación de 406 integrales monoeléctricas de las que solamente 150 son no nulas y 82 diferentes. El análisis de simetría llevado a cabo por PA20 reduce las 82621 integrales bielectrónicas a 22717 de las que solamente 11509 necesitan calcularse explícitamente.

La función de onda de valencia GVB-1P empleada es:

$$\Psi_{\text{GVB-1P}} = A [1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 (C_1 2\sigma_g^2 - C_2 2\sigma_u^2) 1\pi_x^2 1\pi_y^2 1\pi_u^2 1\pi_v^2]$$

donde los OMs del par son, básicamente, las combinaciones de los dos OAs $3p\sigma$ de cada átomo de cloro.

A la distancia de enlace experimental (3.756 u.a.), los coeficientes del par son:

$$C_1 = 0.986591 \quad C_2 = 0.163210$$

lo que significa una contribución apreciable de la segunda configuración (solapamiento 0.716108, disminución energía HF 0.0228 u.a.).

A la separación de 20.00 u.a., la molécula está totalmente disociada, como muestran los valores de los coeficientes: $C_1 = C_2 = 1/\sqrt{2} = 0.707107$, lo que implica solapamiento cero y disminución de energía HF de 0.2491 u.a.

En la tabla 5.9 se presentan diferentes resultados de cálculos realizados según esquemas distintos. En primer lugar, se muestran las energías orbitales obtenidas a la distancia $r_e = 3.756$ u.a. dentro de un tratamiento GVB-1P y siguiendo tres diferentes alternativas: consideración de todos los electrones, cálculos de valencia con un pseudopotencial Phillips-Kleinman y análogo tratamiento de valencia con los potenciales de este trabajo. Puede observarse la gran semejanza de las energías y coeficientes del par encontrados en todos los casos citados. Las energías orbitales correspondientes al par vienen afectadas por un factor dependiente del coeficiente C_1 (11).

A continuación se presenta un amplio conjunto de valores de energía de disociación calculados según esquemas muy diferentes. Puede apreciarse que con la única excepción de un

TABLA 5.9

Molécula de Cl ₂ .			
ENERGIAS ORBITALES (u.a.) Y COEFICIENTES DEL PAR. ^a			
Orbital	Todos los electrones GVB-1P ^a	Sólo valencia GVB-1P/PK ^b GVB-1P/PER	
1σ _g	-1.22655	-1.20076	-1.21192
1σ _u	-1.02217	-1.02902	-1.02692
2σ _g	-0.62146	-0.62705	-0.64261
2σ _u	-0.99140	-0.98009	-1.03325
1π _u	-0.57497	-0.56817	-0.57291
1π _g	-0.45390	-0.45218	-0.45142
Coeficientes:			
C ₁	0.98375	0.98279	0.98659
C ₂	0.17957	0.18475	0.16321

ENERGIA DE DISOCIACION (ev.).							
Todos los electrones				Sólo valencia GVB-1P			Exp. ^g
CI ^c	GVB-1P ^a	VB-CI ^d	SCF ^e	PK ^b	Chr. ^f	PER	
1.71	1.17	0.71	0.87	1.07	1.11	1.30	2.48

CONSTANTES ESPECTROSCOPICAS.				
	Todos los electrones SCF ^e VB-CI ^d		Sólo valencia GVB-1P/PER	Exp. ^g
r _e (u.a.)	3.80	4.42	3.89	3.76
w _e (cm ⁻¹)	577	372	429	559
B _e (cm ⁻¹)	0.240	0.180	0.222	0.244
w _e x _e (cm ⁻¹)		5.3	3.6	2.7
α _e (cm ⁻¹)		0.0019	0.0021	0.0015
k _e (mdin/Å)		1.4	1.9	3.3

(^a): Calculados a la distancia de enlace experimental, 3.756 u.a.

(a): Base (12s,7p)/[C 6s,5p], ref.4 (b): Base (5s,5p,1d)/[C 3s,3p,1d], ref.4

(c): Base (11s,7p,1d)/[C 4s,3p,1d], ref.17

(d): Base de STDs 8s,8p. 36 configuraciones construidas con 66 determinantes de Slater. Ref. 19

(e): Base de STDs 5s,4p,1d. Ref.20

(f): Potencial efectivo no relativista. Base valencia (4s,3p)/[C 3s,3p], ref.21

(g): Datos tomados de ref.18

tratamiento CI, el valor calculado en este trabajo es el más preciso respecto al dato experimental.

Se muestran, por último, algunas constantes espectroscópicas. Los valores calculados por medio de nuestro potencial efectivo se han determinado mediante ajustes polinómicos de grado 4 a 8 puntos de la curva de potencial. Los correspondientes valores SCF y VB-CI han sido tomados de las oportunas referencias bibliográficas; se observa que los resultados VB-CI son anormalmente imprecisos si se consideran las características del cálculo: base de STOs 8s,8p y 66 determinantes. Por el contrario, una descripción monodeterminantal con una base de STOs 5s,4p,1d suministra resultados de mayor precisión. Conviene tener en cuenta, no obstante, que la mayor diferencia en uno u otro esquema se refiere a la energía de disociación, en cuya obtención, como ya se ha comentado en diferentes lugares de este capítulo, un tratamiento GVB es normalmente superior.

En cualquier caso, los resultados mostrados en las tres diatómicas analizadas -FH, ClLi y Cl₂- permiten comprobar el semejante nivel de precisión alcanzado por la combinación: potenciales efectivos-tratamiento de valencia GVB. Se presenta a continuación la situación para una molécula de características diferentes a las anteriores.

d). Ar_2^+ .

Con el fin de someter los potenciales efectivos a una prueba de naturaleza diferente, se ha elegido un ion molecular con una configuración electrónica de capas abiertas, del que se dispone de amplia información teórica tras los extensivos estudios de Wadt (22). La importancia del ion en los láseres de haluro de gas noble cuando se utiliza argon como amortiguador, ha sido puesta de manifiesto por el propio Wadt. Por otro lado, la falta de información experimental sobre este sistema hace más importante la obtención de resultados teóricos.

Segun muestran los cálculos, los estados $^2\Sigma_g^+$ y $^2\Pi_u$ de Ar_2^+ son repulsivos, el $^2\Pi_g$ presenta un pozo muy pequeño (~ 0.1 ev.) y el $^2\Sigma_u^+$ corresponde a un estado enlazado que se ha representado en este trabajo por una función de una sola configuración de valencia:

$$\Psi_{HF} = A [1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2 2\sigma_u^1 \alpha\beta \alpha\beta \alpha\beta \alpha\beta \alpha\beta \alpha]$$

lo que corresponde a un tipo particular de la expresión general [5.58] en que $\langle \text{pares} \rangle = 0$ y $\langle \text{open} \rangle = 2$. La base de valencia (4s,4p) ha sido aumentada con funciones de polarización d, con exponente 0.6 (22); la base contraída es [2s,2p,1d].

En la tabla 5.10 se muestran algunas constantes espectroscópicas calculadas mediante un ajuste polinómico de orden 4 y 7 puntos. Se presentan por comparación los resultados de cálculos con todos los electrones realizados por Wadt en un tratamiento SCF y en uno CI. Puede apreciarse que al nivel autoconsistente monoconfiguracional, los resultados aquí determinados son ligeramente mejores que los correspondientes a

TABLA 5.10

Molécula de Ar_2^+ . Constantes espectroscópicas.			
	Todos los electrones ^a		Sólo valencia
	SCF	CI	SCF/PER
r_e (u.a.)	4.71	4.69	4.67
D_e (ev.)	1.17	1.24	1.16
w_e (cm^{-1})	297	293	294
B_e (cm^{-1})	0.135	0.137	0.137
k_e ($\text{mdin}/\text{\AA}$)	1.051	1.018	1.025

(a): Base (11s,7p,1d). Ref.22

todos los electrones, si se toman como referencia los valores CI. La comparación con información experimental solamente puede realizarse en la energía de disociación, para la cual existe un valor observado aproximado de 1.30 ev. (18), lo que confirma la validez de los datos teóricos presentados.

e). CO.

Se ha elegido esta diatómica con el fin de someter a los potenciales efectivos a una nueva prueba de naturaleza diferente. Son bien conocidas las deficiencias de los resultados HF concernientes al momento dipolar del monóxido de carbono: no sólo el valor obtenido es erróneo, sino, más importante, se predice una polaridad opuesta a la observada. Para demostrar la estabilidad del core respecto a los desplazamientos de carga predichos por los diferentes

tratamientos moleculares, se presenta en este apartado un análisis comparativo de resultados obtenidos, por un lado a partir de una función monodeterminantal y, por otro, mediante un procedimiento GVB de pares separados. Dentro de esta última alternativa se ha trabajado con 2 (GVB-2P) y 3 pares (GVB-3P).

Se han utilizado las bases desarrolladas en el capítulo 4, con lo que el conjunto final contraído es [2s,2p]. Las 16 funciones de base resultantes dan lugar a 136 integrales monoeléctricas y 9316 bielectrónicas, de las que la simetría reduce a 56 y 2788 las que han de calcularse explícitamente.

Las funciones de onda empleadas en los tres procedimientos que presentamos para la molécula de CO son:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{HF}} &= A [1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 3\sigma] \\ \psi_{\text{GVB-2P}} &= A [1\sigma^2 2\sigma^2 (C_1 1\pi_x^2 - C_2 2\pi_x^2) (C_3 1\pi_y^2 - C_4 2\pi_y^2) 3\sigma^2] \\ \psi_{\text{GVB-3P}} &= A [1\sigma^2 2\sigma^2 (C_1 1\pi_x^2 - C_2 2\pi_x^2) (C_3 1\pi_y^2 - C_4 2\pi_y^2) (C_5 3\sigma^2 - C_6 4\sigma^2)]\end{aligned}$$

donde, como se indicó anteriormente, el símbolo ξ representa a la parte de spin total y los OMs de los pares GVB son las CLOAs:

$$\begin{aligned}1\pi_{x,y} &= 2p_{x,y}(\text{C}) + 2p_{x,y}(\text{O}) + \dots \\ 2\pi_{x,y} &= 2p_{x,y}(\text{C}) - 2p_{x,y}(\text{O}) + \dots \\ 3\sigma &= 2p_z(\text{C}) - 2p_z(\text{O}) + \dots \\ 4\sigma &= 2p_z(\text{C}) + 2p_z(\text{O}) + \dots\end{aligned}$$

los puntos suspensivos representan contribuciones de orden menor.

En la tabla 5.11 se muestran, en primer lugar, las energías orbitales calculadas a la distancia de equilibrio experimental, 2.132 u.a., por medio de la función de onda ψ_{HF} . Se presentan para comparación los correspondientes valores SCF de

McLean-Yoshimine (23) que tienen una calidad comparable al límite Hartree-Fock. Igualmente se presenta la información relativa a los pares de las funciones GVB-PP: coeficientes de cada par, solapamientos y disminución de energía asociados a cada una de las funciones. Queda claramente patente que la representación GVB-2P es la más importante; el tercer par sólo mejora un poco la descripción del enlace.

La comparación de las constantes espectroscópicas calculadas por medio de las funciones anteriormente citadas, muestra que la representación HF es más apropiada para obtener ciertos parámetros espectroscópicos, mientras que, lógicamente, la descripción GVB suministra energías de disociación más precisas.

Sin embargo, la principal intención de este estudio de la molécula de CO, se centra en la distribución de carga y momento dipolar. Puesto que se pretende comparar la validez de las distintas funciones de onda empleadas, se ha optado por la reducida base DZ por facilidad de manejo y rapidez de cálculo.

Argumentos elementales basados en el concepto intuitivo de electronegatividad, sugieren una polaridad $C^+ - O^-$. Sin embargo, la evidencia experimental apunta a la situación inversa, $C^- - O^+$ (24). Por otro lado, el valor observado del momento dipolar es 0.118 D. Un tratamiento autoconsistente con base mínima de STOs predice la polaridad errónea y un momento de 0.490 D (24). Un estudio de la distribución electrónica en esta molécula partiendo de desarrollos multipolares de su potencial electrostático (25), puso de manifiesto que un valor del momento dipolar alejado del dato experimental puede ser

TABLA 5.11

Molécula de CO		
ENERGIAS ORBITALES (u.a.) *		
Orbital	Todos los electrones ^a SCF-lim.HF	Sólo valencia SCF-PER
1σ	-1.58494	-1.52826
2σ	-0.80608	-0.81091
1π	-0.65669	-0.64529
3σ	-0.55561	-0.55970

PARES GVB *

Función	C ₁ = C ₃	C ₂ = C ₄	Solapamiento en par	Dism.energía por par (u.a.)
GVB-2P	0.98927	0.14610	0.74264	0.02639
GVB-3P	0.98931 C ₅ :0.99829	0.14581 C ₆ :0.05842	0.74309 0.88943	0.02632 0.01106

CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS

	Sólo valencia/PER			Exp. ^b
	SCF	GVB-2P	GVB-3P	
r _e (u.a.)	2.135	2.159	2.157	2.132
D _e (ev.)	5.60	7.95	8.01	11.09
w _e (cm ⁻¹)	2173	2182	2088	2170
B _e (cm ⁻¹)	1.912	1.868	1.848	1.931
w _e x _e (cm ⁻¹)	12.37	16.23	15.75	13.28
α _e (cm ⁻¹)	.0156	.0187	.0187	.0175
k _e (mdin/Å)	19.23	19.39	18.75	19.18

(*) Calculado a la distancia de enlace experimental, 2.132 u.a.

(a) Base STOs en cada átomo: 4s,2p,1d,1f. Ref.23

(b) Datos tomados de ref.18

TABLA 5.12

Molécula de CO
Análisis de población de Mulliken
Contribución por orbitales moleculares *

Cargas de valencia: C : 4 O : 6

CALCULOS SCF

O.M.	Todos los electrones ^a Base STOs		Sólo valencia PER	
	C	O	C	O
1σ	0.616	1.384	0.790	1.210
2σ	0.388	1.612	0.412	1.588
3σ	1.888	0.112	1.815	0.185
1π _x	0.510	1.490	0.471	1.529
1π _y	0.510	1.490	0.471	1.529
Total :	3.912	6.088	3.959	6.041
$C^{+0.082} - O^{-0.088}$, $\mu = 0.490$ D				
$C^{+0.041} - O^{-0.041}$, $\mu = 0.422$ D				

CALCULOS GVB/PER (Sólo valencia)

O.M.	GVB-2P		GVB-3P	
	C	O	C	O
1σ	0.768	1.232	0.863	1.137
2σ	0.386	1.614	0.283	1.717
3σ	1.848	0.152	{ 1.853	0.140 }
4σ	-	-	{ 0.004	0.003 }
1π _x	{ 0.507	1.450 }	{ 0.506	1.452 }
2π _x	{ 0.025	0.018 }	{ 0.024	0.018 }
1π _y	{ 0.507	1.450 }	{ 0.506	1.452 }
2π _y	{ 0.025	0.018 }	{ 0.024	0.018 }
Total :	4.066	5.934	4.063	5.937
$C^{-0.066} - O^{+0.066}$, $\mu = 0.162$ D				
$C^{-0.063} - O^{+0.063}$, $\mu = 0.155$ D				

(*) Calculado a la distancia de enlace experimental, 2.132 u.a.

(a): Datos tomados de ref. 24

Las cargas comprendidas entre llaves corresponden a las diferentes contribuciones de los pares GVB

compatible con la polaridad correcta.

Los resultados que se presentan en la tabla 5.12 muestran la superioridad del procedimiento GVB en este aspecto: no sólo se obtiene la polaridad del enlace apropiada, sino que el momento dipolar calculado en GVB-2P y GVB-3P está dentro de una precisión de la centésima de debye del valor experimental. El análisis de población de Mulliken en los cálculos GVB es consistente con los resultados de un cálculo CI, mucho más complejo, que predice un desplazamiento neto de carga de 0.06 electrones del oxígeno al carbono (26). En los valores aquí obtenidos ese desplazamiento es 0.066 en GVB-2P y 0.063 en GVB-3P. El momento dipolar calculado mediante CI es 0.17 D, incluso inferior en precisión a cualquiera de los presentados en los datos GVB de la tabla 5.12.

En cualquier caso, resulta evidente que la calidad de todos los resultados analizados depende, esencialmente, del procedimiento de cálculo molecular seguido y de la base empleada: en todas esas alternativas, los potenciales efectivos dan lugar a resultados que pueden compararse con los obtenidos en tratamientos que consideran todos los electrones. Más aún, como se demuestra en todas estas aplicaciones, pueden lograrse resultados de precisión comparable y, con frecuencia, mejor que la de otros cálculos que implican un costo computacional y conceptual mucho mayor.

f). SCS.

Se presenta como última aplicación molecular, la determinación de algunas constantes espectroscópicas del disulfuro de carbono. El tratamiento con potenciales efectivos reduce un problema de 38 electrones a uno de 16. Se han empleado las bases obtenidas en este trabajo aumentadas con un conjunto de funciones de polarización d con exponente 0.6 (27) en el átomo de azufre. La base consta, así, de 30 funciones, lo que implica el cálculo de 465 integrales monoeléctricas y 108345 bielectrónicas de las que la simetría reduce a 173 y 30365 las no nulas y, de éstas, sólo 98 y 15455 son diferentes y han de evaluarse explícitamente.

Se ha construido una función de onda de valencia tipo GVB-1P:

$$\Psi_{\text{GVB-1P}} = A [1\sigma_u^2 1\sigma_u^2 (C_1 2\sigma_g^2 - C_2 3\sigma_u^2) 2\sigma_u^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2]$$

donde los OMs del par corresponden a las combinaciones gerade y ungerade de los OAs 2p del carbono y 3p de los azufres, fundamentalmente. A la distancia de equilibrio experimental (2.93 u.a.), los coeficientes del par son:

$$C_1 = 0.99972 \quad C_2 = 0.02346$$

lo que significa que esta descripción apenas supone ventaja cuantitativa respecto al esquema monodeterminantal aunque, de cualquier modo, se logra una ligera mejora de la energía de disociación calculada, como puede apreciarse en la tabla 5.13.

Cabe esperar que las energías SCF y GVB-1P no difieran apreciablemente, lo que, en efecto, puede comprobarse en la primera parte de la tabla. Dichas energías resultan ser.

además, muy próximas a los valores calculados con todos los electrones y una base de calidad considerablemente mejor (28).

Mayor interés tiene en este contexto el cálculo de las frecuencias de vibración en esta molécula, como aplicación cualitativamente más compleja del formalismo que se viene utilizando. Ese interés es mayor si se considera que apenas existen en la bibliografía cálculos de dichas frecuencias, a pesar de tratarse de una molécula de importancia en diversos campos de la Química. En una de las revisiones más recientes sobre cálculos ab initio de campos de fuerza en moléculas triatómicas lineales (29), se omite, sorprendentemente, el estudio del SCS.

Esa ausencia quizás sea debida al mismo problema que se ha presentado en el contexto de este trabajo: cuando la molécula se deforma asimétricamente, el ciclo autoconsistente no converge. Cálculos exploratorios realizados mediante procedimientos tan distintos como los presentados aquí (HF-SCF y GVB-1P), un procedimiento ab initio con todos los electrones y un cálculo semiempírico de tipo CNDO, han dado lugar a los mismos problemas de convergencia, incluso en desviaciones muy pequeñas de la geometría $D_{\infty h}$. Por tales motivos, los resultados que se presentan han sido muy difíciles de obtener.

Las frecuencias mostradas en la tabla 5.13 han sido calculadas mediante el campo de fuerza cuártico desarrollado explícitamente para moléculas tipo ABA por Dennison (30). Se ha procedido a ajustar los términos del potencial correspondientes a la tensión simétrica, flexión y tensión antisimétrica, aunque sólo se muestran los valores de las frecuencias en los términos

TABLA 5.13

Molécula de SCS.			
ENERGIAS ORBITALES (u.a.) *			
Orbital	Todos los electrones ^a SCF	Sólo valencia (PER) SCF	GVB-1P
1σ _g	-1.18791	-1.17906	-1.16942
1σ _u	-1.05686	-1.05320	-1.05365
2σ _g	-0.69729	-0.68433	-0.69572
2σ _u	-0.59126	-0.59308	-0.59327
1π _u	-0.55106	-0.53654	-0.53693
1π _g	-0.39310	-0.37413	-0.37412

ENERGIA DE DISOCIACION (ev.)				
	Todos los electrones ^a SCF	Sólo valencia (PER) SCF	GVB-1P	Exp. ^b
D _e	4.765	4.867	5.883	12.2

DISTANCIA DE EQUILIBRIO C-S (u.a.)		
	GVB-1P/PER	Exp. ^c
r _e	2.962	2.934

FRECUENCIAS DE VIBRACION (cm ⁻¹).		
	GVB-1P/PER	Exp. ^c
Tensión sim.	690	650
Flexión	470	396
Tensión asim.	1666	1535

(*) Calculadas a la distancia de enlace experimental, 2.934 u.a.

(a): Base (10s,7p/7s,4p), ref.28

(b): Tomado de ref.28

(c): Datos tomados de ref.29

armónicos.

En cada geometría se han calculado 9 puntos de la curva de potencial a los que se ha ajustado, mediante la técnica de mínimos cuadrados, los correspondientes términos del campo de fuerza citado. En los valores relativos a la tensión asimétrica, y debido a los problemas apuntados, ha sido necesario realizar el proceso autoconsistente introduciendo como entrada para la primera iteración del ciclo, la matriz densidad de un cálculo previo. Con todo, ha sido necesario trabajar en un intervalo de distancias mucho menor que en los movimientos simétricos. Por todas esas razones, la fiabilidad de la frecuencia de tensión antisimétrica es algo menor que las otras dos.

Globalmente, sin embargo, la precisión de los valores es notable, considerando la naturaleza del cálculo y la existencia de los problemas aludidos. La distancia de enlace encontrada es, por otro lado, una excelente estimación del valor experimental, como, igualmente, puede apreciarse en la tabla 5.13.

REFERENCIAS

- 1 - R.McWeeny, Int.J.Quantum Chem., 26,693 (1984)
- 2 - C.Cohen-Tannoudji, B.Diu y F.Lalöe, "Mécanique Quantique" Hermann, Paris 1980, p.1398
- 3 - "Modern Theoretical Chemistry. Vol. 3: Methods of Electronic Structure Theory", ed.por H.F.Schaefer III, Plenum Press, New York 1977, cap. 10
- 4 - L.R.Kahn, P.Baybutt y D.G.Truhlar, J.Chem.Phys., 65,3826 (1976)
- 5 - Y.A.Borisov y D.G.Musayev, Zh.Strukt.Khim., 22,169 (1981) (traducido del ruso)
- 6 - "Handbook of Mathematical Functions", ed.por M.Abramowitz e I.A.Stegun, Dover Publ. Inc., New York 1972, 9a.edición, caps. 9, 10 y 11
- 7 - S.C.Leasure, T.P.Martin y G.G.Balint-Kurti, J.Chem. Phys., 80,1186 (1984)
- 8 - P.Politzer y R.G.Parr, J.Chem.Phys., 61,4258 (1974); 64,4634 (1976)
- 9 - K.P.Huber y G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co., New York 1979
- 10 - T.H.Dunning y P.J.Hay en ref.3, cap. 1
- 11 - F.W.Bobrowicz y W.A.Goddard III en ref.3, cap. 4
- 12 - W.J.Hunt, P.J.Hay y W.A.Goddard III, J.Chem.Phys., 57,738 (1972)
- 13 - D.M.Silver, E.L.Mehler y K.Ruedenberg, J.Chem.Phys., 52,1174, 1181, 1206 (1970)
- 14 - J.E.Lennard-Jones y J.A.Pople, Proc.Roy.Soc.(London), A210,190 (1951)
- 15 - F.W.Bobrowicz y W.A.Goddard III, op.cit., p.93
- 16 - W.A.Goddard III, T.H.Dunning, W.J.Hunt y P.J.Hay, Acc.Chem.Res., 6,368 (1973)
- 17 - P.J.Hay, W.R.Wadt y L.R.Kahn, J.Chem.Phys., 68,3059 (1978)

- 18 - K.P.Huber y G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Co., New York 1979
- 19 - T.G.Heil, S.V.O'Neil y H.F.Schaefer III, Chem.Phys. Lett., 5, 253 (1970)
- 20 - T.L.Gilbert y A.C.Wahl, J.Chem.Phys., 55, 5247 (1971)
- 21 - P.A.Christiansen, Y.S.Lee y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys., 71, 4445 (1979)
- 22 - W.R.Wadt, J.Chem.Phys., 68, 402 (1978)
- 23 - A.D.McLean y M.Yoshimine, "Tables of Linear Molecule Wave Functions", IBM Corp., San Jose CA, 1967
- 24 - S.P.McGlynn, L.G.Vanquickenborne, M.Kinoshita y D.G.Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry" Holt, Rinehart and Wilson Inc., New York 1972, cap.10
- 25 - A.Julg y M.Fernández Núñez, An.Quim., 77, 214 (1981)
- 26 - R.Daudel, G.Leroy, D.Peeters y M.Sana, "Quantum Chemistry" J.Wiley & Sons, New York 1983, p.109
- 27 - H.Nakatsuji, Chem.Phys., 76, 283 (1983)
- 28 - C.R.Fischer y P.J.Kemney, Mol.Phys., 22, 1133 (1971)
- 29 - W.B.Person, K.G.Brown, D.Steele y D.Peters, J.Phys.Chem., 85, 1998 (1981)
- 30 - D.M.Dennison, Rev.Mod.Phys., 12, 175 (1940)

RESUMEN Y

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio metodológico completo de un modelo de cálculo de funciones de onda electrónicas basado en el empleo de potenciales efectivos relativistas. El trabajo se ha dividido en cinco capítulos.

En el capítulo primero se expone una introducción a la teoría de pseudopotenciales, comenzando con su evolución histórica. Se analizan los principales modelos formales, hasta llegar al procedimiento ab initio de potenciales efectivos, en un contexto general no relativista.

En el capítulo segundo se analiza la suposición fundamental de este tipo de teorías: la separación core/valencia. Tras exponer sus fundamentos y pruebas de validez, se discuten sus límites de aplicación. La línea de estudio seguida es totalmente ajena al propio formalismo de pseudopotenciales, por lo que este capítulo es independiente y complementario del anterior.

El tercer capítulo se compone de una exposición general del formalismo atómico relativista de Dirac y del correspondiente tratamiento de sistemas polielectrónicos. Se presenta también una breve introducción al efecto spin-órbita y una detenida consideración de la importancia de las correcciones relativistas sobre los diferentes tipos de electrones en átomos y moléculas.

En el cuarto capítulo se expone con detalle el proceso completo de construcción de los potenciales efectivos relativistas, lo que constituye uno de los aspectos

fundamentales del trabajo que se presenta. En la última parte se muestra un conjunto de aplicaciones atómicas, cuyo objetivo fundamental es servir como primera prueba del formalismo propuesto.

El último capítulo trata del empleo de los potenciales efectivos relativistas en cálculos moleculares. Se incluye una introducción a un procedimiento molecular que supone una mejora conceptual de las funciones de onda Hartree-Fock convencionales: el método GVB-PP, que es una versión del modelo de enlace de valencia generalizado. En los últimos apartados, y junto a los detalles de los cálculos moleculares realizados, se presenta una muestra de aplicaciones representativas.

Del estudio realizado pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Está plenamente justificado tratar por separado los electrones externos ("de valencia") e internos ("de core") en átomos y moléculas. Puesto que los electrones de valencia son los responsables del comportamiento químico, deben constituir el objetivo principal de los métodos teóricos de determinación de propiedades moleculares.

2. La eliminación formal de los electrones internos del átomo ha sido un objetivo perseguido en multitud de modelos quimicocuánticos. Entre tales procedimientos, los conocidos

como "de potenciales efectivos", son los mas elaborados y su formulación ab initio da lugar a un modelo teórico consistente y formalmente bien desarrollado. La razón fundamental es que, a diferencia de los esquemas en los que la eliminación del core se suple sencillamente con un conjunto de parámetros ad hoc, la idea del pseudopotencial es la construcción de un operador apropiado que sustituya la acción del core sobre los electrones de valencia.

3. Los cores atómicos pueden contemplarse como entidades inalteradas en la mayoría de los procesos químicos que afectan a un átomo o molécula. Su carácter inerte permite hablar de "transferibilidad de core", lo que supone una gran simplificación en un cálculo molecular: el operador construido a partir de una configuración electrónica dada, mantiene su validez ante cualquier alteración que experimenten los electrones de valencia.

4. La elección del pseudoorbital es una etapa esencial en la reducción del problema de todos los electrones a uno sólo de valencia. El pseudoorbital es función propia del operador monoelectrónico que incluye el potencial efectivo, y, en general, su comportamiento en la región atómica interna es muy diferente de la del orbital de valencia ordinario. Esa "región de core" se define en el capítulo cuatro.

5. Cada pseudoorbital se construye por medio de una transformación entre los orbitales atómicos iniciales. El

posterior proceso matemático de generación de operadores efectivos, exige la suavidad y ausencia de nodos en el pseudoorbital, con el fin de evitar singularidades en el potencial. En este trabajo se ha desarrollado la opción que hemos denominado "pseudoorbital de Christiansen", por presentar claras ventajas sobre otras alternativas.

6. El análisis llevado a cabo en el capítulo tercero, ha mostrado que los efectos relativistas comienzan a ser notorios incluso en elementos de la primera serie de transición, pero su incidencia es muy distinta para los diferentes electrones de un átomo. Los efectos directos deben adscribirse, casi por completo, a los electrones de core, mientras que las capas de valencia experimentan de manera indirecta las correcciones relativistas. De este modo, pueden contemplarse tales efectos como una consecuencia adicional de la acción del core y, así, incluir en el potencial efectivo buscado los términos adecuados que den cuenta de las correcciones relativistas.

7. El esquema relativista seguido para el desarrollo de los potenciales efectivos, da lugar a operadores que dependen de los números cuánticos de momento angular ℓ y j . Es precisamente esta doble dependencia la que permite construir un operador que describe la separación energética entre los niveles con $j = \ell \pm 1/2$; de esta forma, el modelo incluye un término responsable de la interacción spin-órbita. Su generación no supone ninguna complicación adicional del proceso; este operador distingue el formalismo presentado en

este trabajo, de cualquier otro existente en la bibliografía.

8. Puesto que la transformación pseudoorbital es una etapa crítica, se han mejorado sensiblemente los procedimientos habituales. Por un lado, la opción de Christiansen elimina las deficiencias formales de la mayoría de los pseudoorbitales. Por otro, dado que ha de buscarse una función que garantice la completa suavidad del pseudoorbital, se ha elaborado una técnica optimizada de ajuste a desarrollos polinómicos que describen el comportamiento en la región de core. La función se determina de manera que reproduzca el valor del verdadero orbital de valencia, junto con sus cinco primeras derivadas, en un cierto punto de ajuste, r_{aj} . Esas seis condiciones, añadidas al requerimiento de normalización para el pseudoorbital resultante, garantizan que las exigencias impuestas se cumplen satisfactoriamente.

9. Si bien en el interior de la región delimitada por el radio r_{aj} , el comportamiento del pseudoorbital no guarda semejanza con los orbitales de valencia usuales, en el rango de valores $r > r_{aj}$, ambas funciones coinciden exactamente. De esta forma, r_{aj} representa un valor divisorio entre "comportamientos de core" y "de valencia". A pesar de que dicho parámetro tiene un significado dependiente del procedimiento, se ha encontrado una notable correlación entre sus valores y los radios de separación core/valencia determinados por Politzer y Parr en un trabajo sobre la partición de la densidad electrónica atómica total. Esa correlación permite suponer que r_{aj} contiene

información relativa a un verdadero "radio de core" en el átomo.

10. Se ha establecido una representación analítica de los potenciales efectivos empleando desarrollos en funciones gaussianas. También esta etapa ha sido mejorada respecto a los procedimientos usuales en la bibliografía. En particular, se han encontrado excelentes ajustes analíticos utilizando un número muy reducido de gaussianas, lo que permite economizar el posterior esfuerzo de cálculo de integrales moleculares.

11. Se han determinado en cada átomo las funciones de base de valencia más adecuadas para cada potencial efectivo. La optimización de los conjuntos de base ha sido cuidadosamente realizada, con la intención fundamental de reducir al máximo el número de funciones. Se ha encontrado que la elección de cuatro gaussianas por orbital resulta un buen compromiso entre calidad de resultados y esfuerzo de cálculo.

12. Para poner a prueba los potenciales y bases desarrollados, se ha llevado a cabo, en una primera etapa, diversos cálculos atómicos. El nivel de precisión encontrado en energías orbitales es comparable al de los valores más exactos disponibles, pese a que las bases utilizadas, concebidas para su aplicación molecular y, por tanto, limitadas, suponen una fuerte restricción a priori. Es una conclusión notable que, en última instancia, la precisión final depende sólo del tamaño de

la base, lo que resulta una prueba de la calidad de los propios potenciales efectivos y de las aproximaciones metodológicas utilizadas.

13. La transferibilidad del core se ha puesto de manifiesto en cálculos de energías de excitación en metales de transición, y en determinación de energías orbitales en configuraciones distintas a las de partida para desarrollar los potenciales efectivos. Operadores generados a partir de iones, dan lugar a energías en el átomo neutro con idéntica precisión a la de otras situaciones.

14. La conveniencia de incluir efectos relativistas se hace patente calculando energías de excitación en metales de la primera serie de transición. El error cometido al ignorar tales efectos es considerablemente mayor que el inherente a las aproximaciones del modelo de pseudopotenciales, como lo demuestra el hecho de que los mejores valores no relativistas (cálculos numéricos multiconfiguracionales), presentan invariablemente mayores desviaciones que los calculados por medio de potenciales efectivos relativistas.

15. Aun siguiendo un procedimiento poco optimizado en cuanto a las bases y desarrollos analíticos específicos empleados, los operadores spin-órbita construidos permiten obtener energías de acoplamiento, con precisión comparable a la de cálculos Dirac-Hartree-Fock con todos los electrones. Incluso, se encuentra que tales valores son una excelente

aproximación a los datos experimentales.

16. Se ha comprobado que la interacción entre cores en un contexto molecular, puede tratarse mediante la aproximación de cargas puntuales. A pesar de la simplicidad de esa suposición, se ha encontrado que el error cometido, para las distancias de enlace típicas en moléculas, es totalmente despreciable.

17. Como alternativa al procedimiento Hartree-Fock, se ha elegido el esquema de enlace de valencia generalizado aplicado a pares de electrones seleccionados, simbólicamente GVB-PP. Aunque este método permite paliar el grave inconveniente que presenta la función de onda Hartree-Fock para describir la disociación del enlace, y la complejidad total se mantiene en niveles aceptables, los resultados cuantitativos sólo mejoran parcialmente.

18. Finalmente, para comprobar la validez de los operadores y bases desarrollados, se han llevado a cabo diversas aplicaciones moleculares. Se han elegido sistemas de complejidad reducida, con objeto de realizar los primeros análisis. A pesar de las aproximaciones y de la gran economía de cálculo alcanzada al incluir potenciales efectivos, los resultados obtenidos para las constantes espectroscópicas y otras propiedades en los sistemas estudiados, presentan calidad comparable a la de tratamientos más complejos con todos los electrones.

